Zur analytischen Chemie in Alkalinitrat-Schmelzen

von

KARL PÖTZL

München 1962

Zur analytischen Chemie in Alkalinitrat-Schmelzen.

Inauguraldissertation
zur Erlangung der Doktorwürde
der Hohen Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Ludwig-Maximilians-Universität
zu München

vorgelegt von
Karl Pötzl
aus Wien

München 1962

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Berichterstatter: Professor Dr. Dr. h. c. E. W i b e r g

Tag der mündlichen Prüfung: 25.VII.1962

Fotodruck: Mikrokopie G. m. b. H. München 2, Weinstr. 4

Dem Andenken meines Bruders Hermann

gewidmet.

Danksagung.

Die Durchführung der vorliegenden Arbeit in der Zeit vom November 1958 bis Dezember 1961 wurde mir durch Herrn Professor Dr. Dr. h. c. E. WIBERG, Direktor des Instituts für Anorganische Chemie der Universität München, in großzügiger Weise ermöglicht. Es ist mir eine angenehme Pflicht, ihm hierfür meinen herzlichsten Dank zu sagen, der auch seine und seiner Mitarbeiter jederzeit freundlich gewährte Hilfe bei allen auftretenden Problemen mit einschließen soll.

Besonders Herr Dr. F. WEIGEL, Leiter des Laboratoriums für Transuranchemie am Institut für Anorganische Chemie, hat mir außer der Anregung zu dem bearbeiteten Thema auch in jeder Phase der Arbeit stets freundschaftlich mit Rat und Tat zur Seite gestanden.

Das Gleiche gilt für Herrn Dr. R. REITER, Leiter der Physikalisch-Bioklimatischen Forschungsstelle München, der mir bereitwillig alle benötigten Einrichtungen seines Institutes zur Verfügung stellte und mir besonders bei der Bestimmung der Kernspaltprodukte mit seiner Erfahrung wertvolle Hilfe leistete.

Finanzielle Unterstützung gewährten für Teile dieser Arbeit das Bundesministerium für Atomkernenergie, die Bayerische Akademie der Wissenschaften - Kommission für Transuranforschung - und das Bayerische Staatsministerium des Inneren.

Auch diesen Institutionen sei hiermit herzlich gedankt.

Inhaltsverzeichnis

Seite

1. Einleitung und Problemstellung 1
   1.1. Begründung des Themas 1
   1.2. Anwendung von Salzschmelzen in der Chemie 2
   1.3. Die Wahl geeigneter Salze 6
   1.4. Plan für die Durchführung der Arbeit 8

2. Das Verhalten von Metallkationen in Alkalinitratschmelzen 10
   2.1. Arbeitstechnik 10
      2.1.1. Werkstoffe für das Arbeiten mit Alkalinitratschmelzen 11
      2.1.2. Vorrichtungen zur Herstellung der Schmelzen und zur Beobachtung der Reaktionen 12
      2.1.3. Automatische Temperaturregelung von elektrischen Öfen 15
      2.1.4. Filtration von Salzschmelzen 18
      2.1.5. Vereinfachte Technik für chemische Trennungen 22
   2.2. Beschreibung des Verhaltens der einzelnen Elemente des Periodensystems in der Salzschmelze . 23
      2.2.1. Erste Hauptgruppe 24
      2.2.2. Zweite Hauptgruppe 24
      2.2.3. Dritte Hauptgruppe 25
      2.2.4. Vierte Hauptgruppe 25
      2.2.5. Fünfte Hauptgruppe 26
      2.2.6. Sechste Hauptgruppe 27
      2.2.7. Siebente Hauptgruppe 27
      2.2.8. Achte Gruppe 28
      2.2.9. Erste Nebengruppe 29
      2.2.10 Zweite Nebengruppe 29
      2.2.11 Dritte Nebengruppe (Lanthaniden und Aktiniden)..... 30
      2.2.12 Vierte Nebengruppe 35

2.2.13. Fünfte Nebengruppe 35
2.2.14. Sechste Nebengruppe 36
2.2.15. Siebente Nebengruppe 37
2.3. Diskussion der Ergebnisse im Rahmen des Periodensystems der Elemente 38

3. Praktische Anwendung der Ergebnisse 45
3.1. Beispiele für analytische Trennungen in Alkalinitratschmelzen 45
3.1.1. Bestimmung der Erdalkalien in komplizierten Gemischen, z.B. Gesteinen und Mineralien 45
3.1.2. Weitere Trennungen 47
3.1.2.1. Trennung Eisen - Nickel 48
3.1.2.2. Trennung Blei - Zinn 48
3.1.2.3. Trennung Blei - Wismut 49
3.1.2.4. Eingeschränkte Gültigkeit der Methode in einigen speziellen Fällen 49
3.2. Quantitative Gesamtanalyse von Kernspaltprodukten im "Fallout" 52
3.2.1. Kurzer Überblick über Probleme und Aufgaben 52
3.2.2. Technische Kunstgriffe zur Verbesserung bekannter analytischer Methoden 55
3.2.2.1. Eindampfen saurer Lösungen 55
3.2.2.2. Umgekehrte Filtration 57
3.2.2.3. Filterschälchen zur Auszählung aktiver Niederschläge 60
3.2.3. Kurze Übersicht über den Analysengang .. 61
3.2.4. Arbeitsvorschrift zur Durchführung der Analyse 63
3.2.5. Diskussion der Ergebnisse 70

4. Zusammenfassung und Ausblick 80

5. Literaturverzeichnis 83

Anhang I: Photographische Abbildungen 86
Anhang II: Analysenergebnisse v. "Fallout"-Proben 91

1.Einleitung und Problemstellung.

1.1. Begründung des Themas.

Die anorganisch-analytische Chemie macht zur Durchführung quantitativer Trennungen überwiegend von Fällungsreaktionen aus wäßrigen Lösungen Gebrauch. Hierbei werden in vielen Fällen Niederschläge erhalten, die die Struktur oberflächenaktiver Gele besitzen und deshalb gelöste Stoffe durch Adsorption ganz oder teilweise festhalten können. Die Trennungen sind dann nicht quantitativ und man muß, um das Ziel zu erreichen, die Fällungen meist mehrmals wiederholen. So lassen sich z.B. die Erdalkalien von den dreiwertigen Metallen Al und Fe erst durch eine dreimalige Ammoniakfällung praktisch quantitativ trennen. In noch höherem Grade treten diese Schwierigkeiten in Erscheinung, wenn es sich um die Isolierung von Spurenstoffen handelt. In der Radiochemie, die ja in der Mehrzahl aller Fälle mit unwägbaren Mengen der radioaktiven Stoffe arbeitet, sind deshalb häufig die im makroskopischen Bereich brauchbaren Trennungsoperationen nur bedingt oder gar nicht anwendbar.

Außer ihrer Oberflächenaktivität haben viele Fällungen aus wäßrigem Medium noch weitere unangenehme Eigenschaften: Sie sind oft sehr voluminös und lassen sich häufig schwer filtrieren. Manchmal tritt zusätzlich noch eine teilweise kolloide Wiederauflösung ("Peptisieren") - besonders beim Auswaschen auf dem Filter ein - die einen bereits erreichten Trennungseffekt wieder zunichte machen kann.

Diese allgemein bekannten Schwierigkeiten lassen sich zwar durch verschiedene experimentelle Kunstgriffe einschränken, sind aber auch dann noch groß genug, um einen grundsätzlichen Ausweg aus dieser Situation zu einem interessanten Problem zu machen.

Es wurde deshalb die Anwendung von geschmolzenen Salzen als Reaktionsmedium für analytische Trennungen in Betracht gezogen. Die höhere Temperatur dieser Systeme und die

Abwesenheit von Wasser lassen von vorneherein kompaktere, oberflächenärmere Fällungen erwarten und machen die Bildung von Gelen wenig wahrscheinlich. Auch ist wegen der fehlenden Hydratationseffekte die Chemie in geschmolzenen Salzen meist einfacher als in wäßriger Lösung und die Trenneffekte sind sehr viel schärfer.

1.2. Anwendung von Salzschmelzen in der Chemie. Literaturhinweise.

Analytische Trennungen auf Grund der unterschiedlichen Zersetzungstemperaturen verschiedener Metallnitrate gehören zu den ältesten Methoden der analytischen Chemie. Bereits DEVILLE (1853) gibt Arbeitsvorschriften an, die trotz ihrer guten Beurteilung in älteren Lehrbüchern (FRESENIUS 1898) später wieder weitgehend in Vergessenheit geraten sind. Die Methoden behandeln die Trennung der Metalle Fe, Al und Mn von den Erdalkalien durch Eindampfen salpetersaurer Probelösungen und Rösten des Rückstandes bei 200-250°C. Alkalinitrate als "Lösungsmittel" werden dabei nicht angewandt.

Eine Nachprüfung hat ergeben, daß nur bei sehr sorgfältigem Arbeiten die Erdalkalien in Form löslicher Nitrate verbleiben, anderenfalls werden sie teilweise in dem beim Erhitzen entstehenden zusammengebackenen Rückstand festgehalten.

Durch Schmelzen mit einem Überschuß an Alkalinitraten wird das Zusammenbacken verhindert, die Erdalkalinitrate im Schmelzfluß gelöst und dadurch diese Fehlerquelle vermieden. Im übrigen werden in der analytischen Chemie Salzschmelzen für gewöhnlich nur als Aufschlußmittel für schwerlösliche Verbindungen benützt. Hierher gehören die allgemein üblichen Schmelzverfahren mit Alkalicarbonaten und Alkalihydroxiden, mit Natriumperoxid, Borax und Kaliumpyrosulfat. Alkalinitrate werden gelegentlich als Oxydationsmittel verwendet.

Im Gegensatz hierzu hat die Anwendung von Salzschmelzen in der technischen und präparativen Chemie eine verbreitete Anwendung erfahren. Hierauf kann nicht im einzelnen eingegangen werden, doch sei auf die zahlreichen Verfahren der Schmelzelektrolyse hingewiesen, z.B. zur Darstellung von Metallen, Ätzalkalien und Halogenen, auf die Schmelzfluß-Synthesen der organischen Chemie, z.B. die Indoxylschmelze zur Herstellung von Indigo und andere mehr.

Neuerdings haben die Salzschmelzen in der Kerntechnik erhebliche Bedeutung erlangt (vgl. hierzu die folgenden Literaturstellen).

LEUZE, CATHERS and SCHILLING (1955): Dissolution of Metals in Fused Fluorides.

CATHERS and BENNETT (1955): A Fused Salt Fluoride Volatility Process for Recovery and Decontamination of Uranium.

WYMER (1956): Dissolution of Uranium Zirconium Fuel Elements in Fused NaF-ZrF_4.

GRESKY, ARNOLD and KLOTZBACH (1956): Long Range Evaluation of Fused Salt-Fluoride Volatility Methods of Processing Irradiated Fuel.

COLLER, BLANCO, GOELLER and WATSON (1957): An Analysis of Power Reactor Fuel Reprocessing.

SAVAGE, WHITMAN, COBB and McDONALD (1958): Components of the Fused-Salt and Sodium Circuits of the Aircraft Reactor Experiment.

RICCI (1958): Guide to the Phase Diagrams of the Fluoride Systems.

JACOBS (1958): Reprocessing of Irradiated Fission Reactor Fuel and Breeding Materials. An Annotated Bibliography of Selected Report Literature.

JACOBS (1959): Reprocessing of Irradiated Fission Reactor Fuel and Breeding Material. A Literature Search.

THOMA (1959): Phase Diagrams of Nuclear Reactor Materials.

Grundlegende Arbeiten über das Gebiet der Salzschmelzen, vor allem über physikalisch-chemische Untersuchungen, sind in größerer Zahl durchgeführt worden.
Hierüber sei ein kurzer Überblick gegeben:

Säure- und Basenreaktionen in geschmolzenen Salzen wurden untersucht von LUX (1939), FLOOD und FOERLAND (1947), DUKE und IVERSON (1958 und 1959).
Van NORMAN und OSTERYOUNG (1960) haben diese Arbeiten weiterentwickelt und für die analytische Bestimmung einiger Oxy-Anionen in geschmolzenen Chloriden und Nitraten verwendet. Bestimmt wurde die aus einer mit Natriumcarbonat im Überschuß versetzten Salzschmelze durch die Oxy-Anionen ausgetriebene Menge von CO_2.
Untersuchte Anionen: Dichromat, Metaphosphat, Metavanadat.

Reaktionskinetische und Gleichgewichtsuntersuchungen liegen vor allem über Silikatsysteme (Schlacken) wegen ihres Interesses für die Metallurgie und Hüttentechnik sehr zahlreich vor. Sie können in diesem Zusammenhang nicht erörtert werden. Ausführliche Literatur hierüber z.B. bei EITEL (1941).

Über Oxydationsstufen und Redoxpotentiale in Salzschmelzen berichten Arbeiten von LUX (1939, bereits zitiert)
BAUR und BRUNNER (1937): Reaktionsketten O_2 / Na_2CO_3 / C
DUKE und IVERSON (1959, bereits zitiert)
BENZ (1958): Pu(III)-Pu(0)-Potential in KCl-Schmelzen
SMIRNOW und IVANOVSKII (1957): Th(IV)/Th(0)-Potential in Chloridschmelzen.

GRUEN, GRAF und FRIED (1957): Spectrophotometrische und chromatographische Studien an Actinidenionen in geschmolzenen Salzen.

GRUEN, FRIED, GRAF und McBETH (1959): Oxydationsgrad von Neptunium in KCl-LiCl. Spectrophotometrische Untersuchung.

GRUEN und McBETH (1959): Oxydationsgrad von Uran in Nitratschmelzen.

GRUEN, McBETH, KOOI und CARNALL (1960): Oxydationsstufen der Actiniden und ihre Potentiale in Salzschmelzen.

Elektrochemische Vorgänge in Salzschmelzen, wie Elektrolyse und Leitfähigkeit, wurden ebenfalls frühzeitig und von zahlreichen Autoren untersucht.
Die ältere Literatur hierüber ist vollständig in den Werken von LORENZ (1906) und von LORENZ und KAUFLER (1909) enthalten.

Weitere Arbeiten:

TAMMANN (1924) Untersuchung galvanischer Ketten vom Typ: $Pb/PbCl_2$ fl./Glas/AgCl/Ag.

ELKINS und FORBES (1933): Bestimmung von Grenzflächenpotentialen zwischen Glas und geschmolzenen Alkalinitraten.

LENGYEL und SAMT (1937): Elektromotorische Kräfte zwischen Glas und geschmolzenen Salzen (hauptsächlich $PbCl_2$).

DROSSBACH (1938):	Elektrochemie geschmolzener Salze.
LIN (1961):	Electroanalytical Techniques in Molten Li_2SO_4 - K_2SO_4.
DUKE and VICTOR (1961):	Mechanism of Electrical Conductivity in Fused Salts.

1.3. Die Wahl geeigneter Salze.

Für die Untersuchung analytischer Trennungen in Salzschmelzen konnten zunächst grundsätzlich alle unzersetzt schmelzbaren Salze oder Salzgemische in Betracht gezogen werden. Um die Problemstellung zu begrenzen, wurden jedoch nur Systeme mit niedrigem Schmelzpunkt in die engere Wahl gezogen und die vorliegende Arbeit schließlich auf die Anwendung von Alkalinitrat-Schmelzen beschränkt.

Leicht schmelzbare Salze haben den Vorteil einer einfacheren experimentellen Handhabung und ermöglichen Reaktionen in einem größeren Temperaturbereich.

In der folgenden Tabelle sind einige besonders gut geeignete Systeme zusammengestellt:

Tabelle 1

Leicht schmelzbare Salzgemische.

(Nach D'ANS - LAX, Taschenbuch für Chemiker und Physiker)

E = Eutektikum, F min = Schmelzpunktminimum des Gemisches

Salz 1	Smp. °C	Salz 2	Smp. °C	Anteil an Salz 2 in Mol %	Smp. d. Gemisches °C	Bemerkung
LiCl	607	LiOH	462	65	285	E
LiCl	607	NaCl	801	27	552	F min
LiCl	607	KCl	768	41,7	359	E
LiCl	607	NH_4Cl	subl.	50	267	E
LiCl	607	LiBr	550	78	522	F min
NaCl	801	NaOH	310	75	360	E
NaCl	801	KCl	768	50	663	F min
KCl	768	KNO_3	339	90	320	E
$LiNO_3$	255	$NaNO_3$	317	50	208	E
$LiNO_3$	255	KNO_3	339	65	132	E
$NaNO_3$	317	KNO_3	339	50	218	E
KNO_3	339	NH_4NO_3	170	85	156,5	E
$NaNO_2$	282	KNO_2	440	30	230,5	F min
NaCl	801	$ZnCl_2$	318	54	ca 280	$Na_2[ZnCl_4]$
NaCNS	323	KCNS	179	70	123,5	E

Wie erwähnt, wurden für die Untersuchungen Alkalinitratschmelzen verwendet, vor allem das durch seinen extrem niedrigen Schmelzpunkt von 132°C besonders günstige Eutektikum $LiNO_3$-KNO_3, sowie das ebenfalls leicht schmelzbare Eutektikum $NaNO_3$-KNO_3 (218°C).

Die übrigen Systeme wurden - abgesehen von einigen Vorversuchen mit dem Gemisch NaCl-$ZnCl_2$ - nicht untersucht, bieten aber durchaus erfolgversprechende Möglichkeiten. Ihre Bearbeitung muß jedoch späteren Untersuchungen vorbehalten bleiben.

1.4. Plan für die Durchführung der Arbeit.

Das Verhalten von Kationen in Salzschmelzen ist bisher relativ wenig bearbeitet worden. Es finden sich deshalb in der Literatur - abgesehen von einigen speziellen Problemen - kaum verwertbare Angaben. Siehe hierzu Literaturangaben unter 1.2., ferner folgende Arbeiten:

DEBRAY (1853)
DENNIS and MAGEE (1894)
MARSH (1946)
VICKERY (1949)
VICKERY (1953)
HILL and OSTERYOUNG (1959)

Die erste Aufgabe war daher eine systematische Untersuchung der Kationen auf ihr Verhalten in den angewandten Alkalinitratschmelzen und die Entwicklung einer hierzu geeigneten Arbeitstechnik (Teil 2 dieser Arbeit).

Aus den Ergebnissen, besonders aus den ermittelten Zersetzungstemperaturen der Metallnitrate in den Schmelzen konnten dann mögliche Anwendungen für Trennungsoperationen abgeleitet und an einigen Beispielen praktisch

erprobt werden. Mit sehr gutem Erfolg wurde die Methode für die Bestimmung der wichtigsten radioaktiven Elemente in Kernspaltprodukten verwendet, z.B. im "Fallout", in Gletscherrückständen, Pflanzenaschen und Tierorganen (Teil 3 dieser Arbeit).

2. Das Verhalten von Metallkationen in Alkalinitrat-Schmelzen.

Chemische Untersuchungen in Salzschmelzen setzen eine diesen Systemen angepaßte experimentelle Technik voraus. Sie mußte für die vorliegende Aufgabe neu entwickelt werden und sei daher im folgenden näher erläutert:

2.1. Arbeitstechnik.

Beim Arbeiten mit geschmolzenen Salzen muß naturgemäß einer Reihe von Schwierigkeiten Rechnung getragen werden, die in wäßrigen Systemen in der Regel nicht in Erscheinung treten. So sind z.B. zu berücksichtigen:

Die gegenüber wäßrigen Lösungen meist sehr viel höhere Temperatur. Sie macht die Verwendung geeigneter Öfen notwendig, die innerhalb des Meßbereiches eine stufenlose Regelung und eine Messung der Temperatur ermöglichen müssen und gleichzeitig eine Beobachtung der Schmelzen gestatten.

Die Beständigkeit der verwendeten Geräte gegen höhere Temperaturen und gegen den chemischen Angriff der geschmolzenen Salze.

Die Gefahr eines Zersprengens der Gefäße durch die beim Abkühlen eintretende Erstarrung der Schmelzen.

Die hygroskopischen Eigenschaften der verwendeten Salze.

Ein weiteres Problem stellt ferner die Filtration von Salzschmelzen dar. Auch sie erfordert hinsichtlich Material und Bauart der verwendeten Filter eine besondere Anpassung.

Der Besprechung der durchgeführten Untersuchungen sei deshalb eine Übersicht über die Methoden vorausgeschickt, mit denen diesen Schwierigkeiten in der vorliegenden Arbeit begegnet wurde. Die Angaben beziehen sich dabei auf die verwendeten Alkalinitrat-Schmelzen, lassen sich aber sinngemäß auch auf andere Salzschmelzen übertragen.

2.1.1. Werkstoffe für das Arbeiten mit Alkalinitrat-Schmelzen.

Als Werkstoffe für das Arbeiten mit Alkalinitrat-Schmelzen wurden Platin, Hartporzellan und einige gebräuchliche Glassorten in Betracht gezogen. Da zur Beobachtung der Reaktionen durchsichtige Geräte nicht zu entbehren sind, wurden zunächst verschiedene Gläser auf ihre Eignung geprüft:

Gewöhnliches Geräteglas (Ruhrglas) wird von Nitratschmelzen schnell angegriffen unter Bildung einer undurchsichtigen rauhen und matten Oberfläche.

Jenaer Glas 20 und Jenaer Glas 16 III sind beständiger, bekommen aber nach kurzer Einwirkung der Schmelzen feine Haarrisse, die sich bald zu Sprüngen erweitern und zum Zerfall der Gefäße führen. Sie lassen sich nur kurzfristig und bei geringeren Temperaturen zur Not verwenden.

Jenaer Duranglas 50 bewährt sich dagegen sehr gut. Es ist bis etwa 500°C gegen Alkalinitrate beständig und läßt sich leicht zu beliebigen Geräten verarbeiten. Bei den Untersuchungen wurde es deshalb überwiegend verwendet.

Quarzglas ist ebenfalls beständig, doch steht seiner Verwendung der noch recht hohe Preis und die schwierigere Verarbeitung entgegen. Auch wird es von stark alkalischen Schmelzen angegriffen. Es wurde jedoch in einigen Fällen für den Bau von elektrischen Öfen verwendet.

Tiegel und Schalen aus Platin und Hartporzellan eignen sich für die Herstellung und Weiterverarbeitung der Schmel-

zen, wenn auf eine Beobachtung verzichtet werden kann. Dies trifft z.B. für die routinemäßige Anwendung bereits untersuchter Reaktionen zu (Teil 3.2., Analyse von Kernspaltprodukten).

2.1.2. Vorrichtungen zur Herstellung der Schmelzen und zur Beobachtung der Reaktionen.

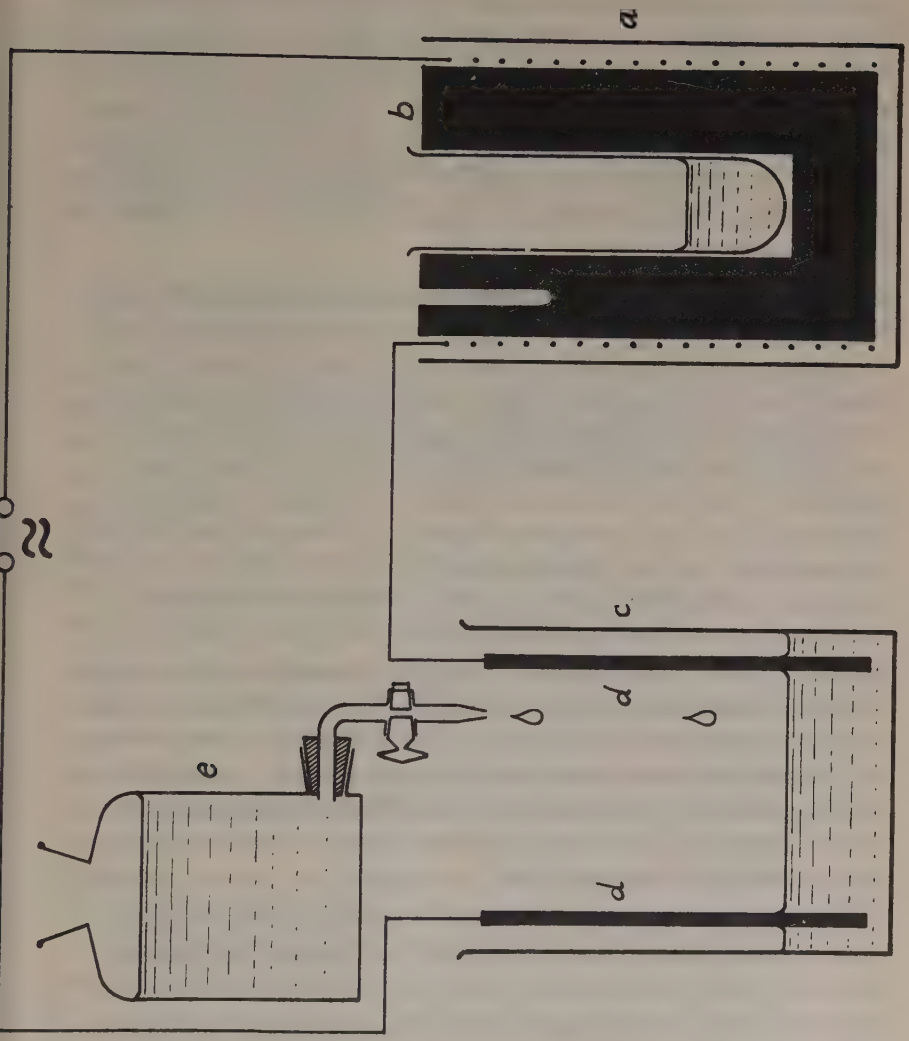
Das Schmelzgut wurde in der Regel durch Eindampfen einer salpetersauren Nitratlösung des zu untersuchenden Metalls mit einem entsprechenden Überschuß an Alkalinitraten gewonnen. Nach Entfernung von Wasser und Säure wurde die Temperatur bis zum Schmelzen der Alkalinitrate gesteigert und dann zur Beobachtung der Reaktionen unter laufender Messung langsam weiter erhöht. Die Temperaturmessung erfolgte dabei über ein direkt ohne Schutzrohr in die Schmelze tauchendes Platin-Platinrhodium-Thermoelement und ein empfindliches Spiegelgalvanometer, da Pt und Pt-Rh von Alkalinitraten im untersuchten Temperaturbereich (bis 500°C) nicht angegriffen werden. Das wegen des hohen Salzgehaltes der Lösung langwierige Eindampfen wurde in einer halbautomatischen Vorrichtung vorgenommen, die anschließend gleich eine Herstellung der Schmelze und eine stufenlose beliebig langsame Steigerung der Temperatur gestattete. Die Vorrichtung zeigt Abb. 1.

Sie besteht aus einem Duranglas-Gefäß (a), das mit einer Innenheizwicklung ausgestattet ist. In dem Gefäß sitzt ein Aluminiumblock (b) mit einem Durchmesser von 35 mm, der eine große Mittelbohrung (16 mm Durchmesser) für die Aufnahme des ebenfalls aus Duranglas bestehenden Proberöhrchens und eine kleinere Bohrung (8 mm Durchmesser) für ein Kontrollthermometer trägt. Das Gefäß (a) wird mit einer Schmelze aus KNO_3-$LiNO_3$-Eutektikum gefüllt.

Der Aluminiumblock sorgt durch seine gute Wärmeleitung für eine gleichmäßige Temperatur im gesamten Gefäß. Zur Betrachtung des Proberöhrchens hat er einen durchgehen-

Abb. 1

Heizblock mit regelbarem Flüssigkeitswiderstand.



den Beobachtungsschlitz.

Der Strom für die Heizwicklung wird über einen Flüssigkeitswiderstand zugeleitet. Er besteht aus einer rechteckigen Glaswanne (c) deren Größe 20 x 30 x 20 cm beträgt und in die als Elektroden zwei rechteckige Kupferblechplatten (d) eingesetzt sind, deren Größe mit den Seitenwänden der Wanne übereinstimmt. Als Füllflüssigkeit dient eine schwefelsaure Kupfersulfatlösung (100 g Kupfersulfat und 50 g konzentrierte Schwefelsäure pro Liter).

Arbeitsweise:

Zur Herstellung und Untersuchung einer Schmelze füllt man die salpetersaure Probelösung in das Reagenzglas im Aluminiumblock (b) und heizt zunächst bei entsprechend niedrigem Stand der Kupfersulfatlösung in Gefäß (c) auf 100°C. Das Gefäß (a) bleibt vorläufig leer. Sobald der Inhalt des Röhrchens zur Trockene verdampft ist, was man durch Einblasen von Luft aus einer Kapillare stark beschleunigen kann, läßt man aus der Flasche (e) langsam mehr Kupfersulfatlösung in das Widerstandsgefäß (c) zufließen und steigert so die Temperatur allmählich. Sind etwa 140°C erreicht, so füllt man das Gefäß (a) mit KNO_3-$LiNO_3$-Schmelze, die in einer Schale über kleingestellter Bunsenflamme bereitgehalten wurde. Durch weiteres Zutropfen von Kupfersulfatlösung aus (e) in (c) kann nun die Temperatur mit beliebiger Geschwindigkeit kontinuierlich gesteigert werden. Die Anordnung erlaubt eine Beobachtung der Probe bis zu etwa 500°C (Beginn der Zersetzung der Alkalinitrate unter Sauerstoffentwicklung).

Durch Abziehen der Kupfersulfatlösung über ein Heberrohr läßt sich entsprechend die Temperatur senken. Bei Beendigung des Versuches muß das Gefäß (a) natürlich entleert werden, um ein Zerspringen durch die erstarrende Schmelze zu vermeiden.
Der beschriebene Flüssigkeitswiderstand stellt ein einfaches und allgemein anwendbares Mittel für alle Aufgaben dar, die eine kontinuierliche Stromänderung erfordern.

Durch geeignete Formgebung der Kupferplatten kann das Erhitzungsprogramm oder Abkühlungsprogramm, falls notwendig, auch variiert oder abgestuft werden.

Die Anwendung des Aluminiumblockes ist in einfacherer Form auch bei Erhitzung des Gefäßes (a) über einer Gasflamme möglich. Auch hier wird eine gleichmäßige Temperatur in der ganzen Schmelze erreicht. Die Temperatursteigerung-oder -senkung muß in diesem Fall durch Verstellen der Gasflamme von Hand vorgenommen werden (Abb. 2 Anhang I).

2.1.3. Automatische Temperaturregelung von elektrischen Öfen.

Während der Untersuchungen war es oft nötig, die Temperatur einer Schmelze konstant zu halten. Das war z.B. der Fall bei der noch zu beschreibenden Filtration von Salzschmelzen und bei der Anwendung der Methode für chemische Trennungen (s. Teil 3).

Für diese Aufgabe wurde eine photoelektrische Schalt- und Regeleinrichtung zusammengestellt, die ebenfalls allgemeiner Anwendung für ähnliche Aufgaben fähig ist.

Sie besteht aus einem oder mehreren Thermoelementen und einem Lichtmarkengalvanometer als Ablesegerät. Die Regelung erfolgt mit Hilfe zweier kleiner auf der Skala des Galvanometers angebrachter Photoelemente, die als Minimal- und Maximalkontakt einen gewünschten Regelbereich eingrenzen. Hierbei dient der bei Erreichen des Photoelementes durch die Lichtmarke des Galvanometers ausgelöste Photostrom zur Betätigung eines empfindlichen Relais, das den Heizstrom des Ofens ein- oder ausschaltet, bzw. groß oder klein stellt.

(Geeignete Photoelemente und Relais stellt die Firma Dr. B. Lange, Berlin her)

Abb. 3 zeigt das hierfür verwendete Schaltbild, die praktische Ausführung geht aus Abb. 4 (Anhang I) hervor.

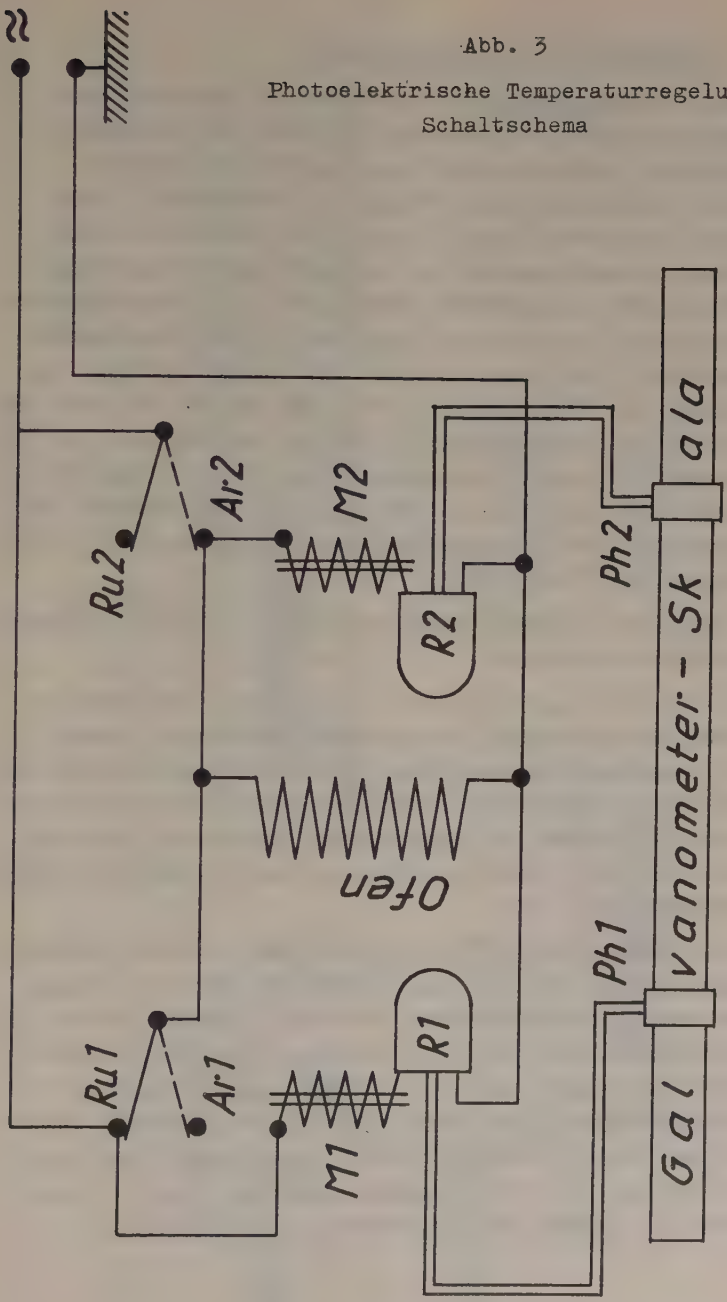
Wirkungsweise:

Die beiden Relais 1 und 2 (Abb. 3) bestehen aus je einer Elektronenröhre und einer Magnetspule mit Ruhe- und Arbeitskontakt. Sie arbeiten wie folgt:

Ohne Spannung stehen die Anker in den Ruhestellungen Ru 1 und Ru 2. Wird Spannung angelegt, so fließt der Strom im Augenblick des Einschaltens über die Magnetspule M 1 und den Ruhekontakt Ru 1 in den Ofen, der damit zu heizen beginnt und über den Arbeitskontakt Ar 2 durch die Magnetspule M 2.
Hierdurch ziehen die Magnetspulen M 1 und M 2 an und ihre Anker gehen in Stellung der Arbeitskontakte Ar 1 und Ar 2.
Der Weg des Stromes über den Ruhekontakt Ru 1 ist damit zwar unterbrochen, der Ofen heizt aber über den jetzt eingeschalteten Arbeitskontakt Ar 2 weiter. Erreicht nun die Lichtmarke des Galvanometers bei steigender Ofentemperatur das Photoelement Ph 2, so wird durch den Photostrom in der Elektronenröhre R 2 der Strom in M 2 unterbrochen und der Anker geht in Stellung Ru 2 zurück. Hierdurch wird bei Ar 2 der Kontakt zum Ofen unterbrochen und die Heizung abgestellt. Da auch die Stromzuführung zu Relais 2 damit fehlt, schaltet dieses bei Abwandern der Lichtmarke nach links (fallende Temperatur) nicht mehr ein.
Erreicht aber die Marke das Photoelement Ph 1 (Minimalkontakt), so sperrt nunmehr die Röhre R 1 den Strom in Magnetspule M 1 und der Anker kehrt in Ruhestellung Ru 1 zurück. Damit ist die Ausgangsstellung erreicht, der Ofen beginnt über Ru 1 wieder zu heizen und der ganze Ablauf beginnt von neuem.
Durch Einstellen von Galvanometerempfindlichkeit und Abstand der Photoelemente kann praktisch jede gewünschte Regelgenauigkeit erreicht werden.

Abb. 3

Photoelektrische Temperaturregelung
Schaltschema



2.1.4. Filtration von Salzschmelzen.

Die Durchführung chemischer Analysen in geschmolzenen Salzen erfordert zur Trennung löslicher und unlöslicher Bestandteile Filtrationen. Grundsätzlich lassen sich hierzu - wenigstens bei niedrigen Temperaturen - entsprechend beheizte Jenaer Glasfritten verwenden, wobei wegen der Feinkörnigkeit der entstehenden Niederschläge die Porenweite G 4 gewählt werden muß. Ihre Brauchbarkeit ist jedoch sehr beschränkt. Die bereits erwähnte geringe Beständigkeit des Jenaer Glases führt meist in Kürze zur Zerstörung der Filterplatte, außerdem erweist es sich als schwierig, eine Verstopfung der Poren zu vermeiden und die oft schwer löslichen Niederschläge wieder vom Glasfilter zu lösen. Auch besteht die Gefahr eines Zersprengens der Filterplatte durch erstarrende Reste der Salzschmelze bei Beendigung des Versuches.

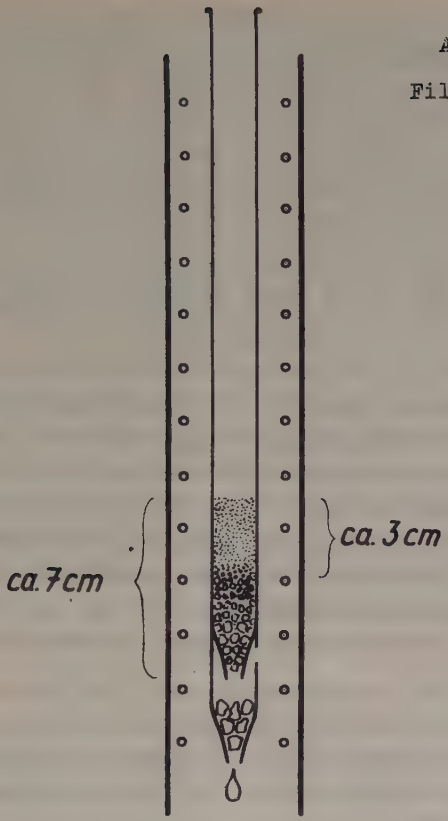
Eine besondere Filtereinrichtung (Abb. 5 Anhang I) konnte hier Abhilfe schaffen:

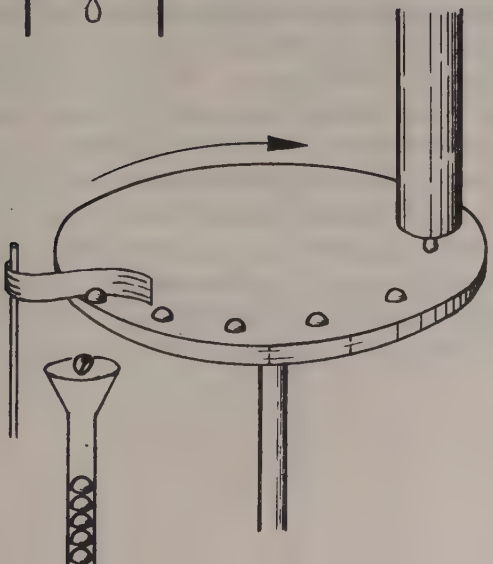
Sie besteht aus einem senkrecht stehenden, elektrischen Rohrofen aus Quarzglas, in dem eine Filtersäule gemäß Abb. 6 eingehängt werden kann. Unter dem Ofen ist eine mit veränderlicher Tourenzahl drehbare Scheibe aus rostfreiem Stahl zum Auffangen der ablaufenden Schmelztropfen angebracht. Alle Teile wurden mit einem Märklin-Metallbaukasten zusammengebaut.

Die Filtersäule besteht aus einem unten zu einer Tropfdüse verengten Quarz- oder Duranglasrohr und wird mit feinem Quarzsand als Filtersubstanz beschickt. Hierbei werden unmittelbar über der Düse gröbere Körner eingefüllt (Korngröße etwa 1,5 mm), an die sich nach oben allmählich feinere Körnungen anschließen. Die oberste Schicht stellt das eigentliche Filter dar und hat zweckmäßig eine Korngröße von ca. 0,1 - 0,15 mm und eine Höhe von 2 - 3 cm. Die Höhe der ganzen Füllung beträgt etwa 6 - 7 cm.

Abb. 6

Filtersäule





Ein ungleichmäßiges Abtropfen der Schmelze durch unterschiedliche Belastung der Säule und durch die manchmal im Filter auftretende Bildung von Gasblasen wird mit Hilfe einer zweiten Tropfdüse vermieden, die der ersten vorgeschaltet ist und die seitlich eine Öffnung zum Druckausgleich gegen die Atmosphäre besitzt. Der Raum zwischen den Düsen wird zum Abfangen der kinetischen Energie der aus der Säule tretenden Schmelztropfen mit einigen größeren Quarzkörnern gefüllt. Man erreicht auf diese Weise eine gleichmäßige Tropfengröße an der Spitze der zweiten Düse.

Zur Durchführung einer Filtration wird das Filterrohr in den Ofen gesetzt und auf die gewünschte Temperatur beheizt. Die Messung und Regelung der Ofentemperatur kann mit Hilfe der beschriebenen photoelektrischen Einrichtung über ein direkt in die Filtermasse eingebettetes Thermoelement erfolgen. Noch besser ist es aber, das Rohr mit einem starkwandigen Metallmantel zu umgeben, der für größere Wärmeträgheit und guten Temperaturausgleich sorgt. In diesem Fall wird das Thermoelement in eine Bohrung des Metallmantels eingeführt.

Ist die gewünschte Temperatur erreicht, so gibt man die vorher in einer Schale hergestellte Salzschmelze in flüssiger Form, oder auch nach Erstarrung und Zerkleinerung des Schmelzkuchens in Stücken nach und nach in die Säule. Hier erfolgt die Filtration. Das Filtrat beginnt am unteren Ende gleichmäßig abzutropfen, wobei jeder Tropfen auf der inzwischen in Drehung versetzten Auffangplatte in Form eines Ätznatronplätzchens erstarrt (Abb. 6). Die einzelnen Plätzchen werden durch einen Abstreifer von der Platte entfernt und in einem Rohr einzeln hintereinander aufgefangen. Zum Nachwaschen der Säule dient das verwendete Salz, von dem man am besten vorher mit der gleichen Apparatur einen Vorrat in Plätzchenform herstellt.

Nun tritt noch eine Schwierigkeit auf:
Nimmt man die Säule mit dem Niederschlag nach beendigter Filtration aus dem Ofen, so erstarrt das in der Filtersubstanz noch vorhandene flüssige Salz, und die entstandene kompakte Masse läßt sich zur weiteren Verarbeitung des Niederschlages kaum ohne Zerstörung des Rohres entfernen. Hier hilft folgender Kunstgriff:
Man bläst vor Abkühlung des Filterrohres von oben her mit leichtem Überdruck Luft in die Säule und entfernt dadurch die Schmelze wenigstens so weit, daß auch nach der Abkühlung die Füllung nicht ganz kompakt ist, sondern porös und wenigstens in geringem Ausmaß durchlässig für Wasser. Diese geringe Durchlässigkeit genügt aber, um verhältnismäßig schnell den Inhalt des Rohres herauszulösen und mit Wasser oder Säure in ein Gefäß zu spülen. Die Trennung des Niederschlages von dem als Filter verwendeten Quarzsand kann nun ohne Mühe durch Kochen mit Säure oder auch durch Schmelzen des Rückstandes mit Kaliumbisulfat durchgeführt werden.

Die besprochene Vorrichtung dürfte auch für chromatographische Untersuchungen an Salzschmelzen gut geeignet sein, wobei dann der Quarzsand durch ein geeignetes Absorptionsmittel, wie Al_2O_3, TiO_2 oder Nb_2O_5 zu ersetzen wäre.

2.1.5. Vereinfachte Technik für chemische Trennungen.

In zahlreichen Fällen läßt sich die immerhin umständliche Technik der Filtration der Schmelzen bei chemischen Trennungen umgehen. Ist nämlich der abzutrennende Niederschlag auch unlöslich in Wasser - was meist der Fall ist -, so genügt es, die in einem Tiegel oder einer Schale hergestellte Schmelze nach der Erstarrung in Wasser zu lösen und nun die wäßrige Lösung über ein Papierfilter abzufiltrieren oder abzuzentrifugieren. Entscheidend ist hierbei, daß die Niederschläge durch ihre Entstehung in nichtwäßrigem Medium und bei höherer Temperatur pulverige oder feinkristalline Struktur haben und meist keine absorptiven oder kolloiden Eigenschaften aufweisen. Die Filtrationen verlaufen entsprechend schnell und quantitativ, und die Trennungen sind recht scharf. Bei den praktischen Anwendungen wird dies noch zu zeigen sein.

2.2. Beschreibung des Verhaltens der einzelnen Elemente des Periodensystems in der Salzschmelze.

Vorbemerkungen:

Die Untersuchungen wurden in der unter 2.1.2. beschriebenen Aluminiumblock-Apparatur durchgeführt. Es wurden jeweils etwa 10 mg des betreffenden Elementes - meist in Form einer salpetersauren Nitratlösung - unter Zusatz von 1 g $LiNO_3$-KNO_3-Eutektikum zur Trockene eingedampft und anschließend geschmolzen. Die Beobachtung der Reaktionen erstreckte sich unter kontinuierlicher Steigerung der Temperatur über den Bereich von 150°C - 500°C.

Es ergaben sich dabei folgende allgemeine Feststellungen:
Die Schmelze hält bis zu einer Temperatur von etwa 180°C Salpetersäure zurück und bleibt daher stark sauer. Es werden laufend Säuredämpfe abgegeben, wobei die Schmelze "kocht". Ab 180°C hört die Gasentwicklung auf, der Schmelzfluß wird klar und blasenfrei. Er wirkt bereits bei dieser Temperatur stark oxydierend (z.B. Cr (III) → Cr (VI), Fe (II) → Fe (III) usw.).
Ab etwa 400°C weist die Schmelze schwach alkalische Eigenschaften auf. Z.B. geht bei dieser Temperatur rotes Bichromation allmählich in rein gelbes Chromation über und alkalilösliche Ionen wie Al können spurenweise wieder anionisch in Lösung gehen. Dies ist bei der Beurteilung der Ergebnisse zu beachten.

Die Zersetzung der Metallnitrate in der Schmelze ist ein langsam verlaufender Vorgang. Es gibt deshalb keine scharfen Zersetzungspunkte, sondern der Zerfall beginnt allmählich, wobei gleichzeitig eine Entwicklung von Stickoxiden zu beobachten ist, die einen guten "Indikator" für die Intensität der Reaktion darstellt. Die Abscheidung der entstehenden Oxide erfolgt entsprechend anfangs in Form einer in der Flüssigkeit auftretenden leichten Opaleszenz, die sich zu einer stärkeren Trübung steigert und schließlich zur feinpulverigen oder flockigen Aus-

fällung der Oxide führt.

Schließlich ist noch darauf hinzuweisen, daß manche Ionen in Gemengen mit anderen Stoffen sich anders verhalten als alleine. Es handelt sich dabei wahrscheinlich um eine katalytische Beeinflussung der Nitratzersetzung. Die Zersetzung erfolgt in diesem Fall bereits bei tieferer Temperatur.

2.2.1. Erste Hauptgruppe

Li:
Na:
K:
Rb:
Cs:

Ausgangsstoffe: Nitrate
Die Nitrate dieser Elemente sind stabil und löslich. Ammoniumnitrat ist ebenfalls löslich, beginnt aber bei über 180°C langsam zu sublimieren und wird bei 250°C lebhaft unter Gasentwicklung zersetzt. (N_2O und H_2O-Dampf)

2.2.2. Zweite Hauptgruppe

Be: Ausgangsstoff: Nitrat

Bis 175°C	klar, farblos.
180°C	Weiße Trübung, verschwindet mit NH_4NO_3
200°C	Trübung, weiß
250°C	Beginn weißer flockiger Fällung
300°C	Schnelle Fällung und NO_2-Entwicklung
350°C	Quantitative Abscheidung. Die wäßrige Lösung der Schmelze ist frei von Be.

Mg: Ausgangsstoff: Nitrat

150°C	Klar löslich
175°C	Teilweise Fällung als basisches Nitrat (Hydrolyse), verschwindet mit NH_4NO_3
400°C	Klar löslich
450°C	Leichte Trübung
500°C	Teilweise Fällung, flockig, weiß, auch nach längerer Zeit nicht quantitativ.

Ca:
Sr:
Ba:
Ra:

Ausgangsstoffe: Nitrate
Die Nitrate dieser Elemente sind stabil und löslich. Die Verhältnisse im Falle des Ra ergaben sich aus Traceruntersuchungen auf Ba als Trägerelement.

2.2.3. Dritte Hauptgruppe

B:

Ausgangsstoff: Natriumtetraborat
Als Borat löslich

Al:

Ausgangsstoff: Nitrat

150°C Abscheidung durch Hydrolyse bereits beim Eindampfen

180°C Fällung quantitativ, weiß, feinpulverig

400°C Spurenweise Wiederauflösung (Aluminat)

Ga: Nicht untersucht

In: Nicht untersucht

Tl:

Ausgangsstoff: Tl(I)-Nitrat

Bis 200°C Klar, gelblich

Bis 400°C Klar, leicht gelblich, fast farblos

Bis 500°C Leichtes Opalisieren, nach 30 min spurenweise Flockenbildung (schwarz), vermutlich Tl_2O_3, kein größerer Niederschlag.

2.2.4. Vierte Hauptgruppe

C:

Ausgangsstoff: Natriumcarbonat
Als Carbonat löslich

Si:

Ausgangsstoff: Natriumsilicat
Fällung als SiO_2 durch Hydrolyse bereits beim Eindampfen der Lösung. Spurenweise kolloidal löslich.

Ab 400°C Geringe Wiederauflösung als Silicat.

Ge:	Nicht untersucht
Sn:	Ausgangsstoff: Sn(II)-Chlorid
	Bereits beim Eindampfen Oxydation Sn(II) → Sn(IV) und Fällung durch Hydrolyse.
150°C	Quantitative Abscheidung, milchig weiß, sehr schwer filtrierbar
Bis 400°C	Niederschlag weiß, flockig, unlöslich, von ca. 250°C an gut filtrierbar
Ab 400°C	spurenweise Wiederauflösung (Stannat)
Pb:	Ausgangsstoff: Nitrat
Bis 500°C	Klar und farblos löslich. Die Natur der vorliegenden Verbindung konnte nicht eindeutig festgestellt werden. Offenbar kein Plumbat, da aus wäßriger Lösung der Schmelze mit Lauge $Pb(OH)_2$ fällt. (Plumbit?)

2.2.5. Fünfte Hauptgruppe

N:	Ausgangsstoff: Natriumnitrat
	Als Nitrat löslich.
P:	Ausgangsstoff: Natriumhydrogenphosphat
	Als Phosphat löslich
As:	Ausgangsstoff: Natriumarsenit
	Beim Eindampfen Niederschlag
150°C	Klar löslich
260°C	Trübung und weißer Niederschlag
300°C	Stickoxidentwicklung (As(III) → As(V))
Ab 400°C	Teilweise Wiederauflösung (Arsenat)

Sb:	Ausgangsstoff: Sb(III)-Chlorid
	Beim Eindampfen mit Salpetersäure
	weißer Niederschlag.
Bis 450°C	Unlöslich, weiß. Wäßrige Lösung der
	Schmelze frei von Sb
Bi:	Ausgangsstoff: Nitrat
150°C	Klar löslich, farblos
200°C	Leichte Trübung
260°C	Weißer, flockiger Niederschlag
300°C	Fällung quantitativ
	Filtrat frei von Bi

2.2.6. Sechste Hauptgruppe

S:	Ausgangsstoff: Natriumsulfat
	Als Sulfat löslich
Se:	Ausgangsstoff: Selendioxid
	Beim Eindampfen mit Salpetersäure
	Stickoxidentwicklung
150°C	Klare Lösung
180°C	Abscheidung von weißen Kristallen
450°C	Schmelze klar, am Boden Kristalle
	Abscheidung nicht quantitativ
	Niederschlag: Alkaliselenat
Te:	Nicht untersucht
Po:	Nicht untersucht

2.2.7. Siebente Hauptgruppe

F:	Ausgangsstoffe: Entsprechende
Cl:	Natriumhalogenide
Br:	Als Fluorid, Chlorid und Bromid löslich

J: Ausgangsstoff: Natriumjodid

150°C Mit gelber Farbe löslich
300°C Violette Joddämpfe
400°C farblos, klar (Jodat nachweisbar)

2.2.8. Achte Gruppe

Fe: Ausgangsstoff: Fe(III)-Nitrat

150°C Fällung durch Hydrolyse, rostbraun
200°C Fällung quantitativ, dunkelrot (Fe_2O_3)

Co: Ausgangsstoff: Co(II)-Nitrat

Bis 260°C Klar löslich, violettrot
275°C Leichte Trübung
300°C Schwarzer Ring an der Oberfläche
345°C Trüb, schwarzgrau, Beginn der Fällung
370°C Schwarz ausgeflockt, Schmelze fast farblos
400°C Fällung quantitativ, kein Co im Filtrat

Ni: Ausgangsstoff: Ni(II)-Nitrat (s. Abb. 7 Anhang I)

150°C Klar, gelbgrün
180°C Klar, gelb
240°C Gelbbraun, Beginn der Trübung
280°C Braun, stärkere Trübung
320°C Schwarzbraun, Beginn der Fällung
370°C Schwarz ausgeflockt, Schmelze bräunlich
400°C Fällung quantitativ, Schmelze farblos
Kein Ni im Filtrat

Ru:
Rh:
Pd: Nicht untersucht
Os:
Ir:

Pt: Ausgangsstoff: H_2PtCl_6

150°C Gelber Niederschlag
300°C Niederschlag gelbbraun
400°C Niederschlag dunkelbraun (PtO_2)
Spuren Pt im Filtrat

2.2.9. Erste Nebengruppe

Cu: Ausgangsstoff: Nitrat (s. Abb. 8 Anhang I)

Bis 180°C	Blaugrün, klar
Bis 250°C	Grün, klar
Bis 280°C	Braungrün, klar
300°C	Braungrün, vereinzelt schwarze Flocken
330°C	Fällung glänzender, schwarzer Flitter Schmelze hellbräunlich
360°C	Schmelze leicht bräunlich, Fällung fast vollständig
380°C	Fällung quantitativ, Schmelze farblos

Ag: Ausgangsstoff: Nitrat

150°C	Trüb, graubraun
260°C	Nachlassen der Trübung
290°C	Klar, fast farblos
500°C	Klar, farblos
	Bei fallender Temperatur:
500°C	Klar, farblos
270°C	Beginn leichter Trübung
230°C	Weißgraue Flocken
150°C	Trüb, grau

Au: Nicht untersucht

2.2.10. Zweite Nebengruppe

Zn: Ausgangsstoff: Nitrat

150°C	Klar, löslich, farblos
350°C	Klar, hellgelblich
375°C	Leichte Trübung, Stickoxidentwicklung
380°C	Beginn der Fällung, gelblichweiß
400°C	Schnelle Ausfällung, quantitativ
Ab 450°C	Spurenweise Wiederauflösung (Zinkat)

Cd: Ausgangsstoff: Nitrat

Bis 370°C	Klar, leicht gelblich
480°C	Klar, farblos
Ab 480°C	Spurenweise Fällung von braunen Flocken Hauptmenge bleibt in Lösung

Hg: Ausgangsstoff: Hg(II)-Nitrat

Bis 220°C	Klar, gelb
240°C	Klar, leicht gelblich
270°C	Klar, farblos
350°C	Klar, gelblich
400°C	Gelb, klar, Stickoxidentwicklung
430°C	Dunkelroter Niederschlag
450°C	Schmelze farblos, dunkelroter Niederschlag am Boden. Nicht quantitativ, etwas Hg bleibt in Lösung

2.2.11. Dritte Nebengruppe (Lanthaniden und Aktiniden)

Sc: Ausgangsstoff: Sc(III)-Nitrat

Bis 240°C	Klar, farblos
Ab 240°C	Leichte Trübung, Stickoxidentwicklung
300°C	Weiße, flockige Fällung. Quantitativ

Y: Ausgangsstoff: Y(III)-Nitrat

Bis 360°C	Klar, farblos
365°C	Leichte Trübung, Stickoxidentwicklung
Ab 400°C	Langsame Fällung, weiß, flockig
450°C	Fällung quantitativ

La: Ausgangsstoff: La(III)-Nitrat

Bis 380°C	Klar, farblos
Ab 380°C	Leichte Trübung
Ab 400°C	Langsame Fällung, weiß, flockig, Stickoxidentwicklung
450°C	Schnelle Fällung
470°C	Fällung quantitativ

Lanthaniden: (s. Tabelle 4)

Ce: Ausgangsstoff: Ce(III)-Nitrat

Bis 320°C	Klar, farblos
325°C	Leicht gelblich, klar
340°C	Leichtes Opalisieren
350°C	Trübung, gelblich
360°C	Niederschlag, gelblich
375°C	Starke Fällung, quantitativ
	Filtrat frei von Ce

Pr: Ausgangsstoff: Pr(III)-Nitrat

Bis 340°C	Klar, gelblich
345°C	Leichtes Opalisieren
350°C	Graue Trübung
370°C	Graubrauner Niederschlag
	Fällung quantitativ
	Filtrat frei von Pr
400°C	Niederschlag dunkel graubraun

Tb: Ausgangsstoff: Tb(III)-Nitrat

Bis 350°C	Klar, ganz leicht rötlich
360°C	Leichte rötliche Trübung
380°C	Starke Trübung, rötlich
390°C	Braunroter Niederschlag
400°C	Niederschlag dunkel rotbraun
	Fällung quantitativ
	Filtrat frei von Tb

Nd: Ausgangsstoff: Nd(III)-Nitrat

Bis 375°C	Klar, rötlich
380°C	Leichte Trübung, rötlich
400°C	Starke Trübung, rötlich violett
410°C	Langsame Fällung, violettrot
430°C	Schnelle Abscheidung, violettrot
440°C	Fällung quantitativ
	Filtrat frei von Nd

Pm:		Nicht untersucht
Sm:		Ausgangsstoff: Sm(III)-Nitrat
	Bis 375°C	Klar, ganz leicht gelblich
	380°C	Leichte Trübung, gelblichweiß
	400°C	Starke Trübung, gelblichweiß
	410°C	Langsame Fällung, gelblichweiß
	430°C	Schnelle Abscheidung, gelblichweiß
	440°C	Fällung quantitativ
		Filtrat frei von Sm
Eu:		Ausgangsstoff: Eu(III)-Nitrat
	Bis 375°C	Klar, farblos
	380°C	Leichte Trübung
	400°C	Starke Trübung, weiß
	410°C	Langsame Fällung, weiß, flockig
	430°C	Schnelle Abscheidung, weiß
	440°C	Fällung quantitativ
		Filtrat frei von Eu
Gd:		Ausgangsstoff: Gd(III)-Nitrat
	Bis 375°C	Klar, gelblich
	380°C	Leichte Trübung
	400°C	Starke Trübung, gelblich
	410°C	Langsame Fällung, weißgelb
	430°C	Schnelle Abscheidung, weißgelb
	440°C	Fällung quantitativ
		Filtrat frei von Gd
Dy:		Ausgangsstoff: Dy(III)-Nitrat
	Bis 375°C	Klar, leicht gelblich
	380°C	Leichte Trübung
	400°C	Starke Trübung, gelblich
	410°C	Langsame Fällung, weißgelb
	430°C	Schnelle Abscheidung, weißgelb
	440°C	Fällung quantitativ
		Filtrat frei von Dy

Ho:	Ausgangsstoff: Ho(III)-Nitrat
Bis 375°C	Klar, leicht gelblich
380°C	Leichte Trübung
400°C	Starke Trübung, gelblich
410°C	Langsame Fällung, weißgelb
430°C	Schnelle Abscheidung
440°C	Fällung quantitativ
	Filtrat frei von Ho

Er:	Ausgangsstoff: Er(III)-Nitrat
Bis 375°C	Klar, rötlich
380°C	Leichte Trübung, rötlich
400°C	Starke Trübung, rosarot
410°C	Langsame Fällung, rosarot
430°C	Schnelle Abscheidung, rosarot
440°C	Fällung quantitativ
	Filtrat frei von Er

Tm:	Ausgangsstoff: Tm(III)-Nitrat
Bis 375°C	Klar, farblos
380°C	Leichte Trübung, weiß
400°C	Starke Trübung, weiß
410°C	Langsame Fällung, weiß
430°C	Schnelle Abscheidung, weiß
440°C	Fällung quantitativ
	Filtrat frei von Tm

Yb:	Ausgangsstoff: Yb(III)-Nitrat
Bis 375°C	Klar, farblos
380°C	Leichte Trübung, weiß
400°C	Starke Trübung, weiß
410°C	Langsame Fällung, weiß
430°C	Schnelle Abscheidung, weiß
440°C	Fällung quantitativ
	Filtrat frei von Yb

Lu:		Ausgangsstoff: Lu(III)-Nitrat
	Bis 375°C	Klar, farblos
	380°C	Leichte Trübung, weiß
	400°C	Starke Trübung, weiß
	410°C	Langsame Fällung, weiß
	430°C	Schnelle Abscheidung, weiß
	440°C	Fällung quantitativ
		Filtrat frei von Lu

Aktiniden:

Ac:		Nicht untersucht
Th:		Ausgangsstoff: Nitrat
	Bis 240°C	Klar, farblos
	245°C	Leichte Trübung
	255°C	Langsame Fällung, weiß, flockig
	270°C	Schnelle Abscheidung
	300°C	Fällung quantitativ
		Filtrat frei von Th
Pa:		Nicht untersucht
U:		Ausgangsstoff: Uranylnitrat (s. Abb. 9 Anhang I)
	Bis 150°C	Klar, gelbgrün
	Bis 320°C	Zunehmend dunkler gelb
	325°C	Leichte Trübung, gelbrot
	350°C	Dichter gelbbrauner Niederschlag
	360°C	Fällung quantitativ
		Filtrat frei von U
Transurane:		Nicht untersucht

2.2.12. Vierte Nebengruppe

Ti: Ausgangsstoff: Ti(III)-Chlorid
Beim Eindampfen mit Salpetersäure
weißer Niederschlag (TiO_2)
Bis 500°C Unlöslich, weiß

Zr: Ausgangsstoff: Zr-Oxidchlorid
Beim Eindampfen mit Salpetersäure
weißer Niederschlag (ZrO_2)
Bis 500°C Unlöslich, weiß

Hf: Nicht untersucht
(Hf dürfte sich wie Zr verhalten)

Th: Bereits unter 2.2.11 bei den
Aktiniden besprochen

2.2.13. Fünfte Nebengruppe

V: Ausgangsstoff: Ammoniumvanadat
Beim Eindampfen mit Salpetersäure
rotbraune Fällung (V_2O_5)
150°C Fällung spurenweise löslich
350°C Langsame Lösung zu Vanadat
400°C Quantitative Lösung als Vanadat,
das teilweise in weißen Nadeln
auskristallisiert

Nb: Ausgangsstoff: Kaliumniobat
Beim Eindampfen mit Salpetersäure
weißer Niederschlag
Bis 500°C Unlöslich, weiß

Ta: Ausgangsstoff: Kaliumtantalat
Beim Eindampfen mit Salpetersäure
weißer Niederschlag
Bis 500°C Unlöslich, weiß
Keine Bildung von Niobat und Tantalat
Alkalität der Schmelze offenbar zu gering

2.2.14. Sechste Nebengruppe

Cr: Ausgangsstoff: Cr(III)-Nitrat

Bis 150°C	Klar, grün
180°C	Klar, gelbrot (Übergang $Cr^{III} \rightarrow Cr^{VI}$) Bichromat
Bis 400°C	Klar, gelbrot
Ab 400°C	Zunehmend rein gelb ($Cr_2O_7^{"} \rightarrow CrO_4^{"}$)
500°C	Klar, rein gelb

Mo: Ausgangsstoff: Ammoniummolybdat
Beim Eindampfen mit Salpetersäure weißer Niederschlag (MoO_3)

Bis 300°C	Niederschlag teilweise löslich
Ab 300°C	Langsam vollständige Lösung als Molybdat

W: Ausgangsstoff: Natriumwolframat
Beim Eindampfen mit Salpetersäure gelbe Fällung, quantitativ (WO_3)

Ab 250°C	Langsame Lösung zu Wolframat
300°C	Vollständige Lösung, gelblich, fast farblos

U: Bereits unter 2.2.11. bei den Aktiniden besprochen

2.2.15. Siebente Nebengruppe

Mn: Ausgangsstoff: Mn(II)-Nitrat

Bis 250°C	Klar, leicht gelblich
270°C	Brauner Film an der Oberfläche, Stickoxidentwicklung
300°C	Braunschwarzer Niederschlag an der Oberfläche, Flüssigkeit klar, gelblich
350°C	Schnelle Fällung, glänzende schwarzbraune Schuppen Flüssigkeit fast farblos
400°C	Schwarzer Niederschlag Flüssigkeit leicht grünlich (Manganat)
450°C	Schwarzer Niederschlag Flüssigkeit stärker grünlich Fällung wegen Manganatbildung nicht ganz quantitativ

Tc: Nicht untersucht

Re: Ausgangsstoff: Metall, gelöst in Königswasser und mit Salpetersäure eingedampft

Bis 500°C	Klar, farblos Aus der wäßrigen Lösung der Schmelze fällt ein sehr schwerlöslicher kristalliner Niederschlag ($KReO_4$)

2.3. Diskussion der Ergebnisse im Rahmen des Periodensystems der Elemente.

Die Ergebnisse der Untersuchungen sind in den Tabellen 2 bis 5 zusammengefaßt.
Tabelle 2 und Tabelle 3 geben dabei das Verhalten der Ionen bei den Temperaturen 200°C und 400°C wieder, die Elemente der Lanthaniden sind gesondert in Tabelle 4 beschrieben.
Ein Gesamtüberblick läßt sich aus dem Temperaturdiagramm in Tabelle 5 gewinnen, das deshalb näher erläutert sei:

In das Schema des Periodensystems wurde für die einzelnen Perioden als Ordinate eine Temperaturskala von 100°C bis 500°C eingetragen und für jedes Element der Punkt markiert, bei dem in der Nitratschmelze eben die Zersetzung unter Trübung des Schmelzflusses durch Oxidausscheidung beginnt (x). Eine dabei stattfindende Bildung von Anionen wurde durch das Symbol (o) bezeichnet.
Man erhält so eine Säulendarstellung, bei der die Höhe der Ordinaten den Temperaturbereich der Löslichkeit im Nitratschmelzfluß wiedergibt.
Die einzelnen Meßpunkte wurden in jeder Periode durch einen Linienzug verbunden, um die gesetzmäßige Änderung der Zersetzungstemperaturen mit steigender Ordnungszahl hervorzuheben.

Das Diagramm zeigt deutlich die zu erwartende zunehmende Stabilität der Nitrate mit steigender Basizität der Oxide in den einzelnen Gruppen des Systems.

Beispiel: Die Reihen Be - Mg - Ca - Sr - Ba und
Sc - Y - La

Entsprechendes gilt von den säurebildenden Oxiden, z.B. in der 5. Hauptgruppe:
Während die Elemente N, P und As unter den Versuchsbedingungen nur als Anionen auftreten, zeigt Sb bereits Übergangsverhalten und das Nitrat des in dieser Gruppe

am stärksten basischen Bi ist immerhin bis 200°C stabil.

Sehr deutlich tritt auch eine periodische Veränderung der Zersetzungstemperaturen mit steigender Ordnungszahl in den Perioden des Systems in Erscheinung. Auch sie folgt der Basizität der betreffenden Oxide und verläuft in den einzelnen Perioden annähernd parallel:
Abnahme der Stabilität der Nitrate von der ersten zur vierten Gruppe, zunehmende Bildung von Anionen von der fünften zur siebenten Gruppe des Systems.
Auch die Elemente der Nebengruppen ordnen sich recht gut in das Schema ein.

Die Gruppe der Lanthaniden zeigt eine überraschend hohe Stabilität ihrer Nitrate in Alkalinitratschmelzen.
Bis zur Temperatur von 380°C ist keinerlei Zersetzung zu beobachten, über dieser Temperatur beginnt sehr langsam eine leichte Trübung aufzutreten und ab etwa 400°C läßt sich eine allmähliche flockige Ausfällung erkennen, die indes erst in sehr langer Zeit (einige Stunden) zu einer quantitativen Abscheidung führt. Erst bei einer Steigerung der Temperatur auf etwa 330°C - 340°C wird eine schnelle und vollständige Fällung erreicht.
Eine Ausnahme von diesem Verhalten bilden die auch vierwertig auftretenden Elemente Cer, Praseodym und Terbium, deren Nitrate bei etwas tieferer Temperatur zersetzt werden, als die der übrigen Glieder der Reihe. Für das Cer weisen bereits DENNIS und MAGEE (1894) auf dieses Verhalten hin.

Die gefundenen Werte zeigt Tabelle 4.

Eine Trennung der Lanthaniden in Alkalinitratschmelzen bietet daher normalerweise keine Aussichten auf Erfolg. Lediglich die auch vierwertig auftretenden Elemente können abgetrennt werden (vgl. Arbeiten von MARSH (1946).

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß das Verhalten der Elemente im wesentlichen der Erwartung nach ihrer Stellung im Periodensystem entspricht.

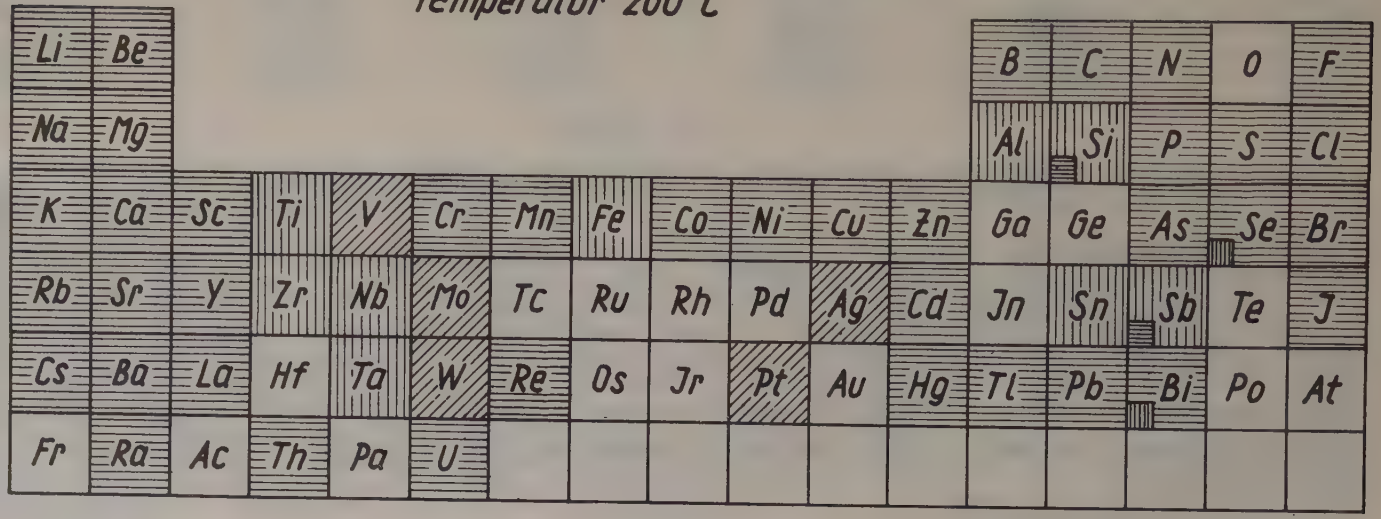
Es ist noch darauf hinzuweisen, daß die thermische Stabilität der Schwermetallnitrate in Alkalinitratschmelzen wesentlich größer ist als die der allein vorliegenden einzelnen Salze. Während die meisten dieser Verbindungen beim Erhitzen nicht einmal ihr Kristallwasser unzersetzt abzugeben vermögen, zeigen sie sich im Schmelzfluß mit Alkalinitraten zum großen Teil bemerkenswert stabil. Als Beispiel seien die zweiwertigen Metalle Mn, Co, Ni, Cu und Zn genannt, sowie besonders das Pb, dessen Nitrat - für sich allein erhitzt - bei etwas über 200°C zu zerfallen beginnt (lebhaft bei 350°C) (ULLMANN 1928), während es im Alkalinitrat-Schmelzfluß bis 500°C keinerlei Zersetzung zeigt. Analog ist das bereits erwähnte Verhalten der Lanthaniden.

Als Grund dieser Erscheinung kann die Bildung mehr oder weniger stark komplexer Doppelsalze oder Nitratokomplexe zwischen den Alkali- und Schwermetallnitraten angesehen werden.

Tabelle 2

Verhalten der Jonen in Alkalinitratschmelzen

Temperatur 200°C



löslich

unlöslich

teilweise löslich

überwiegend löslich Spuren unlöslich

überwiegend unlöslich Spuren löslich

nicht untersucht

Tabelle 3

Verhalten der Jonen in Alkalinitratschmelzen

Temperatur 400°C

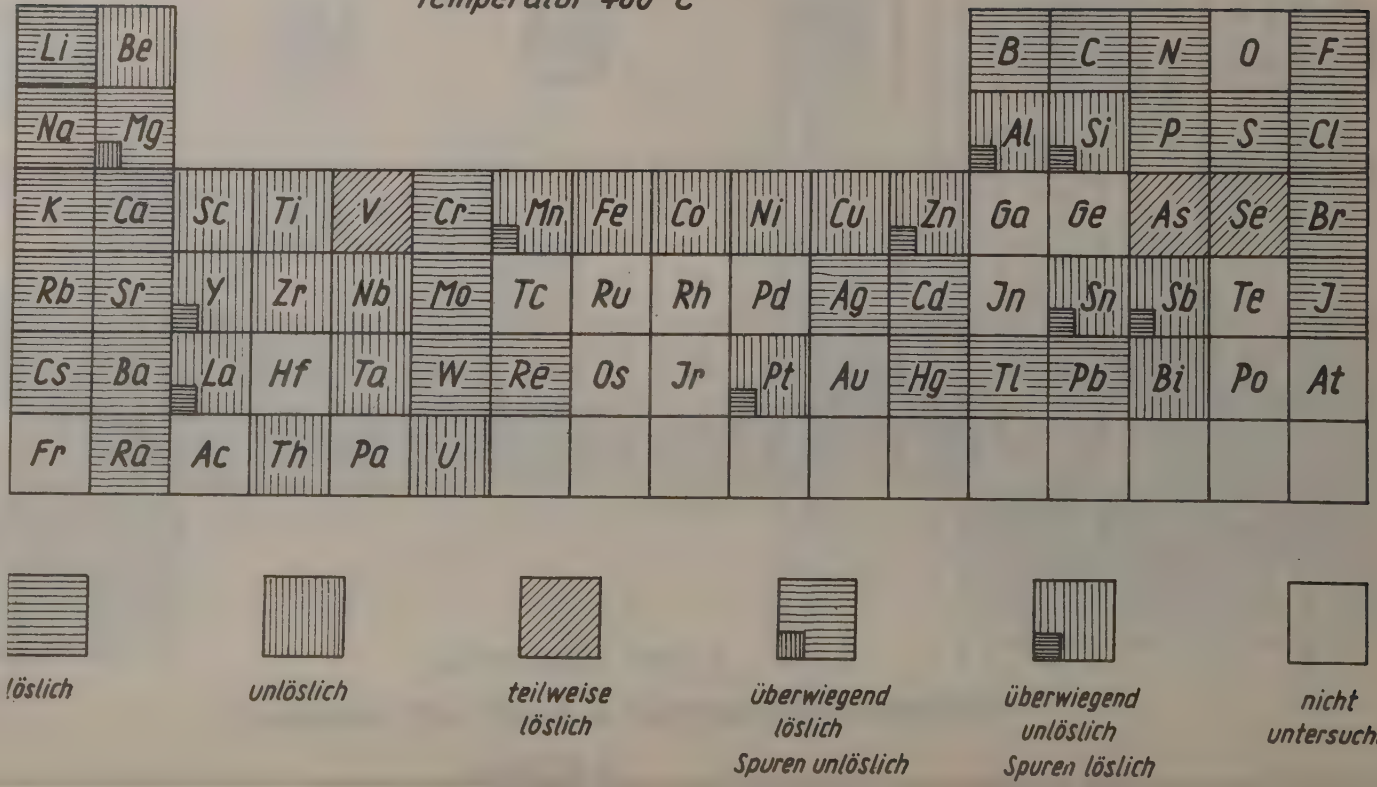


Tabelle 4

Verhalten der Lanthaniden in Alkalinitratschmelzen

La 380°C weiss	Ce 350°C gelblich	Pr 350°C grau	Nd 380°C rotviolett	Pm	Sm 380°C weissgelb	Eu 380°C weiss	Gd 380°C weissgelb
Gd 380°C weissgelb	Tb 360°C braunrot	Dy 380°C weissgelb	Ho 380°C weissgelb	Er 380°C rosarot	Tm 380°C weiss	Yb 380°C weiss	Lu 380°C weiss

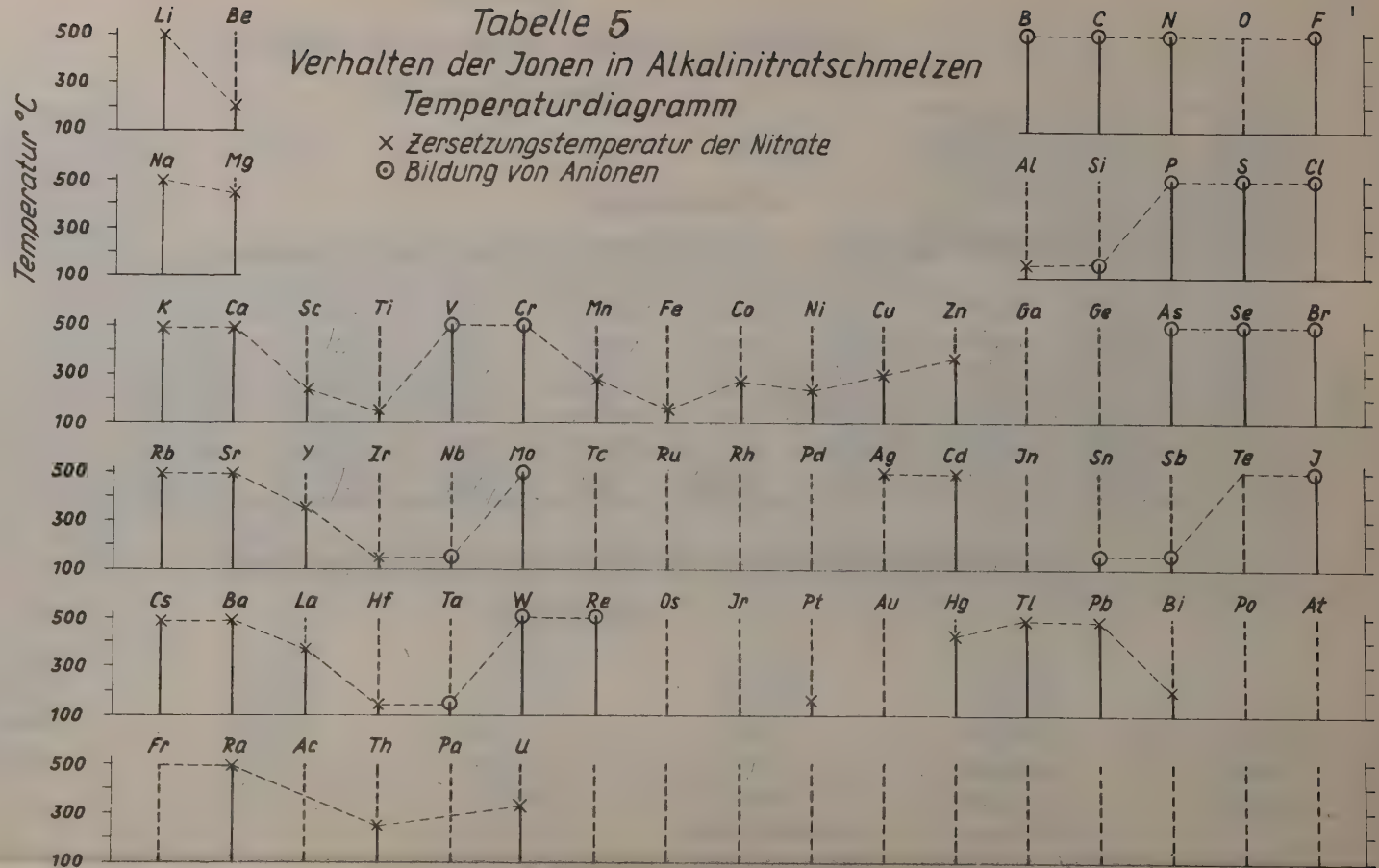
Temperatur des Zersetzungsbeginns und Farbe der entstehenden Niederschläge

Tabelle 5

Verhalten der Jonen in Alkalinitratschmelzen

Temperaturdiagramm

× Zersetzungstemperatur der Nitrate
⊙ Bildung von Anionen



3. Praktische Anwendung der Ergebnisse.

3.1. Beispiele für analytische Trennungen in Alkalinitratschmelzen.

3.1.1. Bestimmung der Erdalkalien in komplizierten Gemischen, z.B. Gesteinen und Mineralien.

Die Stabilität der Erdalkalinitrate in der Salpeterschmelze bietet eine einfache Möglichkeit für ihre Abtrennung von solchen Metallen, deren Nitrate bei höheren Temperaturen unter Abscheidung unlöslicher Oxide zerfallen. Es ist hierzu nur nötig, eine salpetersaure Lösung der Probe - oder ihres alkalischen Aufschlusses - einzudampfen und sie mit KNO_3-$NaNO_3$-Schmelze bis über die Zersetzungstemperatur der abzutrennenden Metallnitrate zu erhitzen. Durch Filtration der Schmelze oder ihrer wäßrigen Lösung (s. 2.1.5.) erhält man die Metalle als Oxide auf dem Filter, die Erdalkalien aber im Filtrat, in dem sie auf die übliche Weise bestimmt werden können. Bei der Anwendung auf Silicate ist es dabei besonders vorteilhaft, daß die Kieselsäure nicht vorher abgetrennt werden muß, da sie (bis auf Spuren, die nicht stören) ebenfalls im Niederschlag zurückbleibt. Eine genaue Arbeitsvorschrift folgt bei der Analyse von Kernspaltprodukten unter 3.2..

Die folgende Zusammenstellung zeigt einen Vergleich mit den Ergebnissen des klassischen Analysenganges am Beispiel einer Gesteinsanalyse (Granit):

Tabelle 6

Granitanalyse

	Klassische Methode Nach JAKOB (1952)	Nitratschmelzmethode	Differenz
SiO_2	64,58 %	64,18 %	- 0,40 %
Al_2O_3	16,71 %	16,57 %	- 0,14 %
Fe_2O_3	7,58 %	7,51 %	- 0,07 %
TiO_2	1,20 %	1,15 %	- 0,05 %
CaO	1,86 %	1,82 %	- 0,04 %
MgO	2,67 %	2,58 %	- 0,09 %

Wie die Vergleichswerte zeigen, liefert die Nitratschmelzmethode durchaus brauchbare Werte. Sie stehen den Ergebnissen der nassen Analyse, die nach der sehr genauen Arbeitsvorschrift von JAKOB (1952) durchgeführt wurde, mit Ausnahme des SiO_2-Wertes nicht nach. Es lag daher nahe, die Nitratschmelzmethode für die Lösung eines speziellen Problems der Silicatanalyse, nämlich der Bestimmung einzelner radioaktiver Komponenten des atmosphärischen Staubes ("Fallout") zu verwenden (s. Abschnitt 3.2.).

3.1.2. Weitere Trennungen

Die Zahlenwerte in Tabelle 5 geben Anhaltspunkte für die Möglichkeit weiterer Trennungen.
Einige davon wurden näher untersucht:

Arbeitstechnik:
Herstellung einer salpetersauren Probelösung mit einem Gehalt von je 100 mg der zu trennenden Metalle.
Eindampfen und Schmelzen mit einem etwa zwanzigfachen Überschuß von $LiNO_3$-KNO_3-Eutektikum.
Wahl der Schmelztemperatur aus Tabelle 5.
Abkühlen und Lösen des Schmelzkuchens in 100 cm^3 Wasser.
Filtration der wäßrigen Lösung.
Bestimmung der getrennten Bestandteile im Niederschlag und im Filtrat.

Voraussetzung für den Erfolg der Trennung ist naturgemäß die Existenz eines Temperaturbereiches, in dem der leichter zersetzbare Bestandteil des zu trennenden Gemisches bereits quantitativ abgeschieden wird, während der stabilere Partner noch vollständig in Lösung bleibt.

Die hier verwendete "vereinfachte Arbeitstechnik" (nach 2.1.5.) ist weiterhin auf solche Anwendungen beschränkt, bei denen das durch Zersetzung abgeschiedene Oxid in Wasser unlöslich ist, das unzersetzte Nitrat dagegen vollkommen löslich (s. auch 2.1.5.). Diese Voraussetzung trifft jedoch häufig zu.

Im Rahmen dieser Arbeit war es nicht möglich, alle aus Tabelle 2-5 ablesbaren Trennungsmöglichkeiten erschöpfend zu untersuchen.
Eine kleine Auswahl besonders naheliegender Beispiele soll jedoch aufgeführt werden (vgl. Beleganalysen in Tabelle 7):

3.1.2.1. Trennung Eisen - Nickel

Schmelztemperatur: 200°C

Dauer: 10 min

Niederschlag: dunkelrotbraun, feinpulverig, gut filtrierbar. Eisenoxid, frei von Ni.
Nachweis: in der Lösung des Niederschlages keine Reaktion mit Dimethylglyoxim.

Filtrat: farblos, frei von Fe.
Nachweis: keine Reaktion mit Rhodanid.

Trennung quantitativ.

Anwendung z.B. für die Analyse von Nickelstählen.

Ähnliche Trennungen: Fe (und Al) - Cu
Fe (und Al) - Zn
Fe (und Al) - Co

3.1.2.2. Trennung Blei - Zinn

Schmelztemperatur: 300°C

Dauer: 10 min

Niederschlag: SnO_2, weiß, feinpulverig bis flockig, gut filtrierbar. Frei von Pb.
Nachweis: keine Fällung mit Schwefelsäure und Alkohol in der Lösung des Niederschlages.

Filtrat: farblos, frei von Sn.
Nachweis: nach Fällung des Pb mit Schwefelsäure keine Reaktion mit H_2S.

Anwendung z.B. für die Analyse von Lötzinn.

3.1.2.3. Trennung Blei - Wismut

Schmelztemperatur: 350°C

Dauer: 10 min

Niederschlag: weiß, flockig, gut filtrierbar, frei von Pb.
Nachweis: keine Fällung mit Schwefelsäure und Alkohol in der Lösung des Niederschlages.

Filtrat: farblos, frei von Bi.
Nachweis: nach Fällung des Pb mit Schwefelsäure keine Reaktion mit H_2S.

3.1.2.4. Eingeschränkte Gültigkeit der Methode in einigen speziellen Fällen:

Manche Trennungen, die nach Tabelle 2-5 möglich schienen, führten zu keinem befriedigenden Ergebnis.
So konnte z.B. die Trennung Eisen - Chrom nicht quantitativ durchgeführt werden. Zwar wird der größte Teil des Cr zu Chromat oxydiert und im Schmelzfluß gelöst, doch hält das gefällte Eisenoxid hartnäckig einen Teil dieses Elementes fest (Chromitbildung?), der auf diese Weise der Trennung entgeht.

Ähnlich wurde bei einem Versuch, die Elemente der Lanthanidengruppe von Eisen und Aluminium zu trennen, eine geringe Mitfällung der Lanthaniden am gebildeten Eisenoxid beobachtet. Diese Erscheinung schließt zwar eine exakte Trennung aus, konnte aber bei der unter 3.2. beschriebenen Bestimmung der Kernspaltprodukte im "Fallout" im positiven Sinn ausgewertet werden, da dort eine - durch diesen Effekt erleichterte - vollständige Abscheidung der Lanthaniden zusammen mit Eisen und Aluminium erwünscht war.

Ein drittes Beispiel dieser Art ist die Trennung Arsen - Antimon. Auch hier hielt der abgeschiedene Antimonniederschlag stets nennenswerte Mengen Arsen zurück.

Die Ursache solcher unvollständiger Trennungen kann in der Bildung von Verbindungen unter Beteiligung beider jeweils vorhandener Elemente zu suchen sein (z.B. Fe - Cr), möglicherweise auch in einer katalytischen Beeinflussung der Nitratzersetzung durch die ausfallenden Metalloxide (z.B. Fe - Lanthaniden).

Eine endgültige Entscheidung über den Erfolg einer möglich scheinenden Trennung läßt sich demnach nur durch den Versuch treffen.

Tabelle 1

Analysenbeispiele zur Trennung der Kationenpaare Fe-Ni, Pb-Sn und Pb-Bi

Ausgangsstoffe				Zurückgewonnen nach Trennung durch therm. Zersetzung in KNO_3-$LiNO_3$-Eutektikum				Differenz 1. Stoff		Differenz 2. Stoff		
1. Stoff	mg	2. Stoff	mg	1. Stoff	mg	2. Stoff	mg	mg	%	mg	%	
Ni-Stahl (1,54% Ni)	200	Ni	3,08	- -	- -	Ni	3,0 (= 1,5%)	- -	- -	-0,08	-0,04	
Fe_2O_3	184	NiO	140,5	Fe_2O_3	184,5	NiO	140,1	+0,5	+0,27	-0,4	-0,28	
Fe_2O_3	12,5	NiO	201,8	Fe_2O_3	12,6	NiO	201,7	+0,1	+0,8	-0,1	-0,5	1)
PbO	24,8	SnO_2 4)	241,1	PbO	24,9	SnO_2	220	+0,1	+0,4	-21,1	-8,8	2)
PbO	178	SnO_2 5)	91,9	PbO	178,2	SnO_2	92,2	+0,2	+0,11	+0,3	+0,33	3)
PbO	10	Bi_2O_3	202,3	PbO	10,0	Bi_2O_3	202,5	±0,0	±0,0	+0,2	+0,1	
PbO	268,1	Bi_2O_3	33,7	PbO	268,4	Bi_2O_3	33,8	+0,3	+0,11	+0,1	+0,3	3)

Bemerkungen:
1) Ni-Bestimmungen im Filtrat als Ni-Dimethylglyoxim
2) Sn: Verdampfungsverlust. Cl-haltige Sn-Lösungen lassen sich nicht ohne Verlust mit HNO_3 eindampfen (FRESENIUS 1898). Der PbO-Niederschlag ist frei von Sn.
3) Alle Pb-Bestimmungen im Filtrat als Bleichromat.
4) $SnCl_2$ + HNO_3: Sn-Gehalt als SnO_2 berechnet.
5) Na_2SnO_3: Sn-Gehalt als SnO_2 berechnet.

Die + Befunde sind auf einen geringen Alkaligehalt der Niederschläge zurückzuführen.

3.2. Quantitative Gesamtanalyse von Kernspaltprodukten im "Fallout".

3.2.1. Kurzer Überblick über Probleme und Aufgaben.

An der Physikalisch-Bioklimatischen Forschungsstelle München werden laufend Gesamt ß- und γ-Aktivitätsmessungen in Niederschlägen, Gletscherrückständen, Pflanzen und Tierorganen durchgeführt. Im Gegensatz zu anderen Instituten wird hierbei durch Arbeiten mit einem Netz von Stationen verschiedener Meereshöhe im Alpenraum auch die vertikale Verteilung der natürlichen und künstlichen Radioaktivität untersucht (REITER 1961b).

Durch die vorliegende Arbeit sollten diese Messungen mit einer quantitativen chemisch-radiometrischen Gesamtanalyse der einzelnen Kernspaltprodukte ergänzt und erweitert werden.

Hierbei stellten sich folgende Probleme:

Die aus Kernexplosionen stammenden Spaltprodukte werden mit den Luftströmungen der Atmosphäre über die ganze Erde verteilt und gelangen, angelagert an Aerosol und atmosphärischen Staub, durch vertikalen Austausch, Sedimentation und mit den Niederschlägen auf die Erdoberfläche.

Teilweise werden sie dort von Pflanzen und Tieren aufgenommen und kommen so auch in die menschliche Nahrung.

Da vom Explosionszeitpunkt bis zur Ablagerung und Probenahme in der Regel ein größerer Zeitraum verstrichen ist, sind überwiegend nur noch die langlebigeren Radioelemente erhalten geblieben und durch eine Analyse zu erfassen.

Es sind dies die Isotope der Seltenen Erden:
^{144}Ce(285 d) + ^{144}Pr(17 m), ^{147}Pm(2,65 a) und ^{151}Sm(80 a),
das Erdalkali-Isotop ^{90}Sr(28 a) + Tochterelement ^{90}Y(64,8 h)
und das Alkali-Isotop ^{137}Cs(30 a) + Tochterelement ^{137}Ba(2,6 m)

Bei den Untersuchungen muß ferner der mineralischen Zusammensetzung der Proben und den darin enthaltenen natürlichen Radioelementen U, Ra, Th und ^{40}K Rechnung getragen werden.

Diesem Punkt kommt besondere Bedeutung zu, da bei einleitenden Versuchen festgestellt werden konnte, daß der mit den Niederschlägen und auf Gletscherflächen abgeschiedene Staub, entgegen der Erwartung, überwiegend nicht aus der näheren Umgebung der in den nördlichen Kalkalpen liegenden Probenahme-Stellen stammt, sondern die Zusammensetzung kristalliner Gesteine aufweist, wie sie in den Zentralalpen und in der Sahara vorkommen.

Die Isolierung der einzelnen Elemente muß deshalb nach den Gesichtspunkten einer Silicatanalyse vorgenommen werden und erfordert sehr scharfe Trennungen, um gegenseitige Verunreinigungen der in ihrer Aktivität stark unterschiedlichen Isotopen-Fraktionen zu vermeiden.

Erschwerend kommt die Notwendigkeit hinzu, nur sehr kleine Mengen der inaktiven Schwesterelemente als Träger zu verwenden, da nur auf diese Weise die Eigenabsorption in den zur Auszählung bestimmten Endfällungen ausreichend klein gehalten werden kann. Dies gilt natürlich besonders für schwache Aktivitäten.

Versuche, mit den Methoden der klassischen Silicatanalyse das gesteckte Ziel zu erreichen, haben keine brauchbare Lösung gebracht. Die schon erwähnte Oberflächenaktivität vieler Niederschläge aus wäßrigen Lösungen führt zu unvermeidlichen Verlusten durch Adsorption und verhindert praktisch ein ausreichend genaues Ergebnis.

Es ist anzunehmen, daß die auf dem Gebiet der Bestimmung von Spaltprodukt-Aktivitäten arbeitenden Institute aus diesem Grund - soweit überhaupt Isotopenanalysen durchgeführt werden - sich jeweils auf die Erfassung von 1-2 Elementen beschränken. (In der Regel nur ^{90}Sr, manchmal auch ^{137}Cs). Im Gegensatz zu einer Gesamtanalyse kann in diesem Fall die Richtigkeit der Ergebnisse nicht durch

eine Kontrolle der Analysensumme bestätigt werden.

Die von einigen Autoren angegebenen Arbeitsvorschriften mit Trennungsgängen zur Bestimmung aller wesentlichen Strahler in der gleichen Probe blieben in ihrer Anwendung begrenzt. Sie sind meist speziellen Problemen angepaßt (z.B. Wasseruntersuchungen) und berücksichtigen nicht den bereits erwähnten Gesteinsstaub im "Fallout". Für Routineanalysen sind sie auch in der Regel zu umständlich und zeitraubend. Wohl deshalb wurden bisher chemisch-radiometrische Gesamtanalysen des "Fallout" nicht bekannt.

Siehe hierzu: ISHIBASHI, OKADA u. SHIMIZU (1954)
CROUCH u. COOK (1956)
HERBST, LANGENDORFF, PHILIPP u. SOMMERMEYER (1957)
GEIGER (1959)
SHUGARA, JAMES u. TROIANELLO (1959)

Es war deshalb nötig, ein neues Arbeitsverfahren für die Lösung der gestellten Aufgabe auszuarbeiten.

Eine Anwendung der beim Arbeiten mit Nitratschmelzen gewonnenen Erkenntnisse führte in Kombination mit den durch einige technische Kunstgriffe verbesserten klassischen Bestimmungsmethoden zu dem gewünschten Ergebnis.
Das neue Verfahren wird im folgenden näher erläutert.

3.2.2. Technische Kunstgriffe zur Verbesserung bekannter analytischer Methoden.

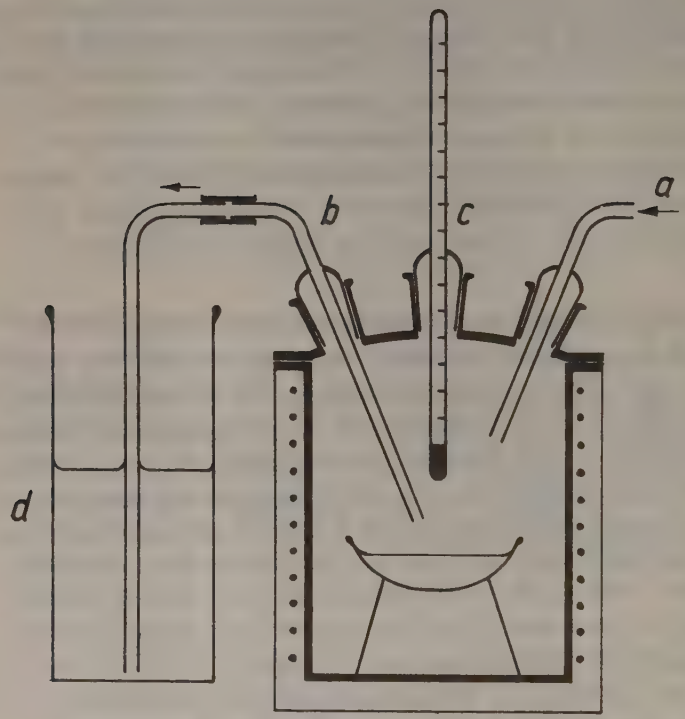
3.2.2.1. Eindampfen saurer Lösungen.

Das Eindampfen saurer Lösungen nimmt, besonders wenn diese größere Mengen von Salzen enthalten, stets lange Zeit in Anspruch. Man muß sich hierzu des Wasserbades unter einem Abzug bedienen, da auf direkter Flamme, oder bei Anwendung von Oberflächenverdampfern, gegen Ende des Eindampfens leicht Verluste durch Spritzen entstehen. Die selbsttätige Durchführung der Operation über Nacht in einem säurefesten Trockenschrank würde eine bedeutende Zeitersparnis bringen. Da es solche Geräte nicht im Handel gibt, wurde eine einfache Apparatur für diesen Zweck zusammengestellt und laufend für die Arbeiten verwendet (Abb. 10).

Ein mit Schliffdeckel und Anschlußtuben versehenes Gefäß aus Jenaer Glas wurde mit einer elektrischen Heizung versehen und mit je einem Gaszuführungs- (a) und Ableitungsrohr (b) ausgerüstet. Es kann auch ein heizbarer Exsiccator verwendet werden. Zur Temperaturregelung dient ein eingebautes Kontaktthermometer (c). Die Funktion ist aus der Abbildung ersichtlich. Durch das Rohr (a) wird aus einer kleinen Membranpumpe, wie sie zur Belüftung von Aquarien dient, Luft eingeleitet. Die Schale mit der Lösung steht auf einem Dreifuß aus Glas, und direkt über ihrem oberen Rand beginnt das Ableitungsrohr (b). Wird das Gefäß nun beheizt, so strömen die Säuredämpfe mit der entweichenden Luft durch (b) in das vorgelegte Gefäß mit Wasser (d), in dem die Säure absorbiert wird. Die Temperatur wird durch das Kontaktthermometer (c) so eingestellt, daß jedes Spritzen sicher vermieden wird. Das Gerät arbeitet ohne Aufsicht auch über Nacht. Nebenbei wird, wenn auch in verdünnter Form, die Säure zurückgewonnen. Ein Abzug ist nicht nötig.

Abb. 10

Gerät zum Eindampfen saurer Lösungen.



3.2.2.2. Umgekehrte Filtration.

Die quantitative Abtrennung kleiner Niederschläge aus Lösungen durch Zentrifugieren oder Abnutschen führt oft zu Unannehmlichkeiten durch Hängenbleiben oder Kriechen der Niederschläge an der Gefäßwand. Auch ist die Behandlung luftempfindlicher oder hygroskopischer Fällungen erschwert, wenn nicht unmöglich.

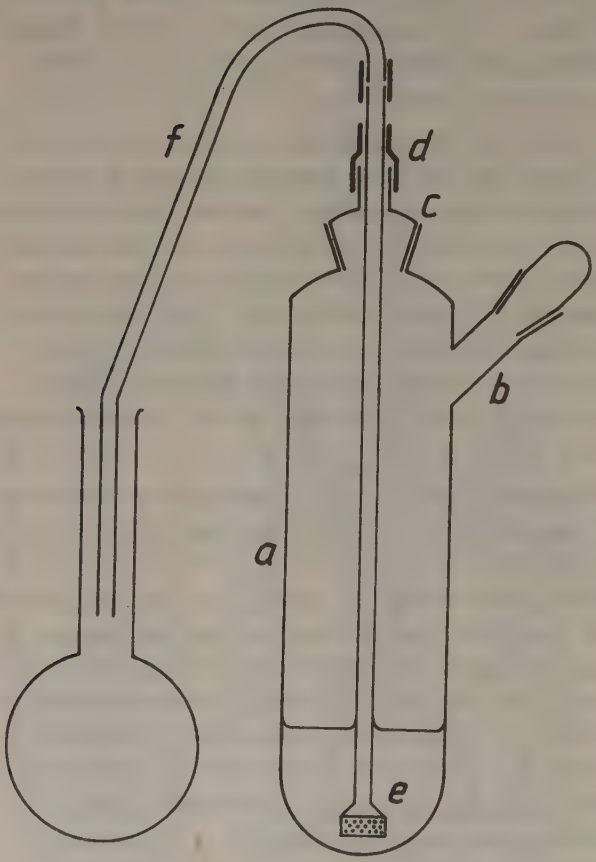
Als Beispiel diene die Trennung des Bariums, Strontiums und Calciums durch Fällung der Metalle Ba und Sr als Nitrate aus 80%iger Salpetersäure. Das Ca bleibt hierbei in Lösung. Wird ein solcher Nitrat-Niederschlag von der Ca-haltigen Säure abfiltriert, so entstehen, besonders bei kleinen Mengen, leicht Fehler, weil die hochprozentige Säure aus der Luft Wasser anzieht, sich verdünnt und den Niederschlag wieder teilweise auflöst. Zudem ist das Arbeiten mit der rauchenden Säure unangenehm und erfordert einen guten Abzug.

Diese Schwierigkeiten lassen sich auf einfache Weise vermeiden durch Anwendung eines Fällungs- und Filtrationsrohres gemäß Abb. 11.
Das reagenzglasförmige Rohr (a) besitzt einen seitlichen Tubus (b) zum Einfüllen der Lösung und ist an seinem oberen Ende mit einem verjüngten Schliffstopfen (c) verschlossen. Durch die Verjüngung ist mit einem Gummischlauch ein Kapillarrohr (d) eingeführt, das sich in der Höhe verschieben läßt und unten mit einer kleinen Jenaer Glasfritte G4 abschließt (e) (Filterstäbchen nach EMICH). Auf das obere Ende der Kapillare wird ein Bogen des gleichen Rohres aufgesteckt (f).

Zur Trennung der Erdalkalien füllt man die Lösung bei hochgezogenem Kapillarrohr in das Gefäß, gibt rauchende Salpetersäure (98%) zu, bis die Konzentration von 80% erreicht ist und kühlt in kaltem Wasser einige Minuten zur Vollendung der Fällung. Dann schiebt man die Kapillare an den tiefsten Punkt und gibt über ein kleines Trockenrohr durch den Stutzen (b) einen leichten Überdruck auf das Gefäß. Ein aufgepumpter Gummiball bewährt sich hier

Abb. 11

Fällungs- und Filtrationsgefäß.



ausgezeichnet als Druckquelle. Die Ca-haltige Lösung wird durch die Kapillarrohre (d) und (f) herausgedrückt und in einem kleinen Kolben aufgefangen, während Ba und Sr als Nitrate zurückbleiben. Durch Nachfüllen von 80%iger Salpetersäure und Fortsetzung der Überdruckfiltration wird ausgewaschen. Eine bei viel Ca notwendige Wiederholung der Fällung erreicht man durch Hochziehen der Kapillare, mit nachfolgendem Einsaugen von etwas destilliertem Wasser durch (f) und (d). Dazu wird (b) kurzzeitig an eine Wasserstrahlpumpe angeschlossen. Durch das Rücksaugen wird das Glasfilter ausgewaschen un man hat nun wieder eine Lösung im Gefäß, die in gleicher Weise erneut gefällt werden kann. Zuletzt kann noch einmal mit wasserfreiem Äther-Alkohol nachgewaschen werden. Während der Filtration kann man das Rohr sich selbst überlassen und andere Arbeiten verrichten. Auch ist trotz der rauchenden Säure kein Abzug nötig. Die gleichzeitige Verarbeitung mehrerer Proben mit parallel betriebenen Filtergefäßen bedeutet eine weitere Zeitersparnis.

Die nun noch durchzuführende Trennung Ba-Sr wird, ohne die Lösung aus dem Gefäß zu entfernen, mit der gleichen Arbeitstechnik nach einer von GLENDENIN (1951) angegebenen Methode durchgeführt. Sie beruht auf der Unlöslichkeit von $BaCl_2$ in einem Gemisch aus konzentrierter Salzsäure und Äther (5+1), in dem $SrCl_2$ löslich ist. Nach Entfernung des Calciums in der beschriebenen Weise, löst man durch Rücksaugen, wie angegeben, die Nitrate des Ba und Sr mit 4-5 cm^3 Wasser in das Gefäß zurück. Dann fügt man 25 cm^3 der HCl-Äther-Mischung zu und kühlt in kaltem Wasser. Das $BaCl_2$ fällt aus und wird durch Überdruckfiltration von der verbleibenden Strontiumlösung getrennt. Auch hier kann eine Wiederholung der Trennung nötig sein. Nähere Angaben über die Methode finden sich in der Arbeit von KOOI (1958).

3.2.2.3. Filterschälchen zur Auszählung aktiver Niederschläge.

Die Auszählung aktiver Niederschläge unter Fensterzählrohren wird bisher meistens auf kleinen runden Papier- oder Kunststoff-Filtern vorgenommen. Zum Filtrieren werden Nutschen verwendet, in die solche Filter eingespannt werden können. Diese Art der Messung hat aber zwei Nachteile. Einmal ist es schwer, alle Substanz auf das Filter zu bringen - ohne Verluste an der Wand der Nutsche und schließlich lassen sich Papierfilter nicht genau wägen, wodurch die Bestimmung der chemischen Ausbeute leidet.

Es wurden deshalb Porzellanfiltertiegel etwa 7 mm über der Filterplatte abgeschnitten und plangeschliffen. Die erhaltenen flachen Schälchen (Abb. 12 Anhang I) können genau gewogen werden und eignen sich gut zur Filtration kleiner Niederschläge. Einen kleinen Nachteil bedeutet allerdings die durch den Kaliumgehalt des Porzellans bedingte geringe Eigenaktivität, die durch Nullmessung jedes Schälchens berücksichtigt werden muß. Sollen die Schälchen mehrfach verwendet werden, so ist darauf zu achten, daß man nur solche Fällungen darauf abfiltriert, die sich leicht durch Lösen wieder entfernen lassen.

Zufällig stimmen die Abmessungen der gewöhnlichen Filtertiegel etwa mit dem Durchmesser üblicher Fensterzählrohre überein. Sie passen daher auch gut in die zugehörigen automatischen Probenwechsler. Die Schälchen lassen sich mit bestem Erfolg bei allen Auszählungen aktiver Niederschläge verwenden.

3.2.3. Kurze Übersicht über den Analysengang.

1. Alkalischer Aufschluß mit Na_2CO_3-K_2CO_3 in einem Platintiegel oder einer Platinschale unter Zufügen von Ce, Ba, Sr und Cs als Trägersubstanzen.
2. Lösen in Salpetersäure, Eindampfen zur Trockene.
3. Erhitzen bis zum Schmelzen der Alkalinitrate unter Zusatz von weiterem KNO_3-$NaNO_3$ und etwas NH_4NO_3 (zum Lösen des Mg). Langsame Steigerung der Temperatur auf ca. 350°C.
4. Zusatz von etwas Natriumperjodat zum Abscheiden des Mn.
5. Abkühlen und Lösen der Schmelze in wenig Wasser.
6. Kochen unter Zusatz von Ammonacetat (zur Vermeidung einer gelegentlich beobachteten kolloiden Wiederauflösung geringer Mengen Al).
7. Abfiltrieren durch ein dichtes Filter.
   Lösung L1 : Alkalien und Erdalkalien.
   Niederschlag N1 : SiO_2, Al_2O_3, Fe_2O_3, TiO_2, MnO_2, Seltene Erden, TiO_2.
8. Verbrennen des Filters mit Niederschlag N1 im Platintiegel, Abrauchen mit HF + H_2SO_4, Aufschließen des Rückstandes mit Kaliumpyrosulfat, Lösen in Wasser.
9. Doppelte Fällung der Seltenen Erden als Oxalate aus schwach saurer Lösung (pH 2-3). Abfiltrieren auf Filterschälchen. Bestimmung der Ausbeute und Aktivität.
10. Fällung der Erdalkalien aus Lösung L1 mit Natriumcarbonat. Abfiltrieren.
    Lösung L2 : Alkalien.
    Niederschlag N2 : Erdalkalien (als Carbonate).

11. Lösen der Erdalkalicarbonate in wenig Salpetersäure. Trennung mit 80%iger HNO_3 und Äthersalzsäure, wie im Abschnitt "Technische Kunstgriffe" näher erläutert. Fällung der einzelnen Erdalkalien als Carbonate, Filtration auf Filterschälchen. Bestimmung der Ausbeuten und Aktivitäten.

12. Ansäuern der Lösung L2 mit Salzsäure bis zur Konzentration von 5n HCl.
Doppelte Fällung des Cs mit Wolframatokieselsäure. Lösen der Fällung in NaOH und Abscheidung des Cs als Tetraphenylborcäsium. Filtrieren auf Filterschälchen, Bestimmung der Ausbeute und Aktivität.

3.2.4. Arbeitsvorschrift zur Durchführung der Analyse.

1. Aufschluß.

Je nach der zur Verfügung stehenden Probemenge werden 100 mg bis 1 g der Untersuchungssubstanz in einem Platintiegel eingewogen. Als Träger für die Radioisotope werden genau 30 mg Ceriumoxalat (= 15,45 mg Ce), 33,7 mg Strontiumcarbonat (= 20 mg Sr), 21,6 mg Bariumcarbonat (= 15 mg Ba) und 14,7 mg Cäsiumnitrat (= 10 mg Cs) zugefügt und der Tiegelinhalt mit der zehnfachen Menge Kaliumnatriumcarbonat aufgeschlossen. Nach völliger Zersetzung wird die Schmelze im Tiegel durch Umschwenken an der Wand verteilt und abgekühlt.

2. Lösen und Eindampfen.

Der Tiegel mit Inhalt wird in eine Platinschale gebracht, 50 ccm Wasser und 20 ccm konzentrierte Salpetersäure zugefügt und unter Bedeckung mit einem Uhrglas die Schmelze aus dem Tiegel gelöst.
Nach Lösung werden Tiegel und Uhrglas in die Schale abgespült und entfernt. Die salpetersaure Lösung wird in der unter "Technische Kunstgriffe" beschriebenen Vorrichtung oder am Wasserbad zur Trockene verdampft.
Die Entfernung letzter Wasser- und Säurereste aus dem Salzrückstand kann durch Zusatz von 5-10 ccm Propylalkohol beschleunigt werden (leichtflüchtiges Azeotropikum Alkohol-Wasser). Die hierbei auftretende teilweise Oxydation des Alkohols unter Stickoxidentwicklung stört nicht.

3. Nitratschmelze.

Dem trockenen Schaleninhalt werden 10 g Kaliumnatriumnitrat zugefügt und die Masse durch vorsichtiges Steigern der Temperatur über freier Flamme zum Schmelzen gebracht. Sobald ein gleichmäßiger Schmelzfluß erzielt ist, wird etwa 1 g Ammoniumnitrat vorsichtig zugefügt und durch Umschwenken gleichmäßig verteilt. Hierdurch lösen sich etwa gebildete basische Salze (Mg). Die Temperatur wird nun weiter gesteigert, um den Überschuß des Ammoniumnitrats

weitgehend wieder abzurauchen. Es sollen etwa 350°-400°C erreicht werden. Man kann hierzu die Schale in einen auf diese Temperatur beheizten Ofen einsetzen, doch genügt bei einiger Übung auch ein Erhitzen über einer Bunsenflamme von Hand.

4. Abscheidung des Mangans.

Da Mangan in der Nitratschmelze nicht quantitativ abgeschieden wird, setzt man während des Abkühlens - kurz vor dem Erstarrungspunkt - etwa 100 mg feingepulvertes Natriumperjodat zu und löst unter Umschwenken. Das Mangan wird dadurch als MnO_2 gefällt.

5. Abkühlung und Lösen der Schmelze.

Man läßt die Masse noch 1-2 Minuten lang eben in Fluß und läßt sie dann erstarren. Nun gibt man etwa 50 ccm Wasser zu und löst durch mäßiges Erwärmen den Schmelzkuchen auf.

6. Kochen der Lösung mit Ammonacetat zur Vermeidung von Kolloidbildung (Al).

Die Lösung wird unter Zusatz von 1 g Ammoniumacetat und 2-3 Tropfen Ammoniaklösung kurz aufgekocht. Sie soll einen pH Wert von etwa 5 besitzen (Kontrolle mit pH-Papier). Bei manganreichen Proben ist es zweckmäßig, hier noch einmal etwas Perjodat zuzufügen. Eine dabei etwa auftretende Permanganatbildung wird durch ein paar Tropfen Alkohol verhindert.
Bei Unterlassung dieses Schrittes wurde beobachtet, daß sich geringe Mengen von Aluminiumhydroxid kolloidal lösen und als Trübung bei der nun folgenden Filtration durch das Filter gehen.

7. Filtration

Die heiße Lösung wird nun durch ein dichtes Filter (Blauband) filtriert und mit 3%iger heißer Natriumnitratlösung mehrmals gut nachgewaschen. In dem auf dem Filter verbleibenden Niederschlag (N1) sind enthalten:

fast das gesamte SiO_2, die Metalle Fe, Al, Ti, Mn und die Seltenen Erden, sowie etwa aus dem begleitenden Gesteinsstaub stammendes U und Th. Im Filtrat dagegen befinden sich: Spuren SiO_2, Erdalkalien und Alkalien.

8. Weiterverarbeiten des Niederschlags (N1).

Da sich der Niederschlag nur sehr schwer in Salzsäure lösen läßt, ist es besser, ihn mit dem Filter in einem Platintiegel zu veraschen, aus dem Rückstand durch zweimaliges Abrauchen mit Flußsäure und Schwefelsäure die Kieselsäure zu entfernen und schließlich durch Schmelzen mit Kaliumpyrosulfat die zurückbleibenden Metalloxide aufzuschließen. Der Aufschluß wird, nötigenfalls unter Zusatz von Salzsäure, in Wasser gelöst. An der Wand der Platinschale hängengebliebene Reste des Niederschlages löst man in wenig konzentrierter Salzsäure und fügt sie hier zu. Aus der erhaltenen klaren Lösung erfolgt nun die Isolierung der Seltenen Erden als Oxalate.

9. Doppelte Fällung der Seltenen Erden als Oxalate.

Man stellt hierzu mit Ammoniumacetat und Essigsäure etwa den pH Wert 3 ein und setzt eine Lösung von 5 g Ammoniumoxalat und 2 g Oxalsäure in wenig heißem Wasser zu. Dann läßt man sie in der Wärme (etwa 50°C) einige Stunden stehen. Der entstandene Niederschlag enthält die Seltenen Erden (und Th), die anderen Metalle bleiben in Lösung (auch U). Der Niederschlag wird auf einem Blaubandfilter abfiltriert, in wenig heißer Salzsäure (1+1) gelöst und die Fällung unter gleichen Bedingungen wiederholt.
Das Filtrat wird verworfen.
Den nun reinen Oxalatniederschlag saugt man auf einem gewogenen Filterschälchen ab, trocknet bei etwa 120°C und bestimmt zur Ermittlung der chemischen Ausbeute das Gewicht. Anschließend wird die Aktivität gemessen.
Ist auf Thorium Rücksicht zu nehmen, so wird dieses aus dem ersten Oxalatniederschlag durch Jodatfällung in bekannter Weise abgetrennt (s. GRIMALDI, MAY, FLETCHER und TITCOMB 1954).

Man löst den Niederschlag in heißer Salpetersäure (1+1), entfernt den größten Teil der Säure durch Eindampfen, verdünnt bis auf einen HNO_3-Gehalt von etwa 10% und fällt unter Zusatz von 20 mg Zirkonium als Träger mit 10 ccm gesättigter Natriumjodatlösung das Thorium aus. Die Fällung ist zu wiederholen. Aus den Filtraten scheidet man die Seltenen Erden durch Kochen mit Ammoniak und Ammonchlorid als Hydroxide ab, filtriert, löst in Salzsäure und führt die zweite Oxalatfällung, wie angegeben, durch.

10. Trennung der Erdalkalien von den Alkalien in Lösung L1 durch Carbonatfällung.

Die unter 7. erhaltene Lösung (L1) wird mit 5 g Natriumcarbonat zum Kochen erhitzt und bis zur völligen Austreibung des Ammoniaks weitergekocht. Die Erdalkalicarbonate fallen dabei in gut filtrierbarer Form aus der Lösung aus. Bei Proben, die arm an Calcium sind, werden vor dem Kochen etwa 50 mg Ca (als Chlorid) in die Lösung gegeben, um eine vollständige Abscheidung des Ba und Sr zu erreichen. Den Niederschlag (N2) trennt man über ein kleines Weißbandfilter ab und wäscht ihn mit heißer 1%iger Natriumcarbonatlösung aus. Er enthält die Erdalkalien. Das Filtrat (L2) wird zur Bestimmung des Cäsiums aufbewahrt.

11. Isolierung von Strontium und Barium aus dem Erdalkaliniederschlag (N2).

Der Niederschlag der Erdalkalicarbonate (N2) wird mit möglichst wenig verdünnter (1+3) heißer Salpetersäure gelöst und die Lösung in dem Filtergefäß nach Abb. 11 aufgefangen. Man wäscht 3-4mal mit der gleichen Säure nach. Die Kapillare mit der Glasfritte ist dabei hochzuziehen und soll nicht mit der Flüssigkeit in Berührung kommen. Aus einer Pipette läßt man nun soviel rauchende Salpetersäure (98%) in das Gefäß tropfen, daß eine Gesamtkonzentration von 80% erreicht wird, wobei man die

nötige Säuremenge aus dem HNO_3-Gehalt und Volumen der Lösung errechnet. Das Zutropfen soll langsam unter vorsichtigem Umschwenken und unter Kühlung in kaltem Wasser geschehen. Ist alle Säure im Gefäß, so wird dieses verschlossen und etwa 15 Minuten weiter gekühlt. Barium und Strontium scheiden sich als kristalline Nitrate ab, größtenteils am Boden des Gefäßes. Calcium und Magnesium bleiben in Lösung. Nun schiebt man die Glasfritte bis auf den Boden des Gefäßes herunter und schließt an den seitlichen Stutzen des Gefäßes über ein kleines Trockenrohr eine geeignete Druckluftquelle an. Die Lösung wird durch das Tauchrohr herausgedrückt und aufgefangen.
Die ausgefallenen Nitrate bringt man anschließend durch Hochziehen der Fritte und Rücksaugen von etwas Wasser wieder in Lösung und wiederholt die Trennung. Bei sehr hohem Calciumgehalt kann eine dritte Wiederholung nötig sein.
Zuletzt wäscht man mit 10 ccm wasserfreiem Alkohol-Äther-Gemisch (1+1) in gleicher Weise aus.
Die nun noch ausstehende Trennung des Strontiums vom Barium wird sofort angeschlossen.
Man löst wie oben die Salze durch Rücksaugen von 4-5 ccm Wasser bei hochgezogener Fritte wieder auf, setzt 25 ccm eines Gemisches von konzentrierter Salzsäure und Äther zu (5+1) und kühlt 5 Minuten in kaltem Wasser. Das Barium kristallisiert als Chlorid aus, während das Strontium in Lösung bleibt. Zur restlosen Abscheidung der Bariumaktivität werden nun noch genau 5 mg Ba (als Chlorid gelöst in 1 ccm Wasser) zugefügt. Hierdurch erhöht sich die Barium-Trägermenge auf insgesamt 20 mg. Man kühlt weitere 5 Minuten unter Umschwenken zur Ausscheidung der zweiten Bariumfraktion und entfernt schließlich die das Strontium enthaltende Lösung durch das Tauchrohr. Nachgewaschen wird zweimal mit je 10 ccm Äther-Salzsäure. Im Rückstand wird das Barium durch Lösen in Wasser, Fällung mit Natriumcarbonat und Abfiltrieren auf einem gewogenen Filterschälchen quantitativ bestimmt. Anschließend wird die ß- und γ-Aktivität gemessen. Etwa

vorhandenes Radium ist mit in dieser Fraktion enthalten (s. hierzu unter 3.2.5.3.).
Die aufgefangene Strontiumlösung wird mit Wasser verdünnt, zur Entfernung von Äther und Salzsäure bis auf einen kleinen Rest eingedampft und zur Reinigung des ^{90}Sr von nachgebildeten ^{90}Y unter Zusatz von 20 mg Eisenchlorid (als Träger für Y) mit Ammoniak gefällt und filtriert.
Die Zeit dieser Trennung wird notiert.
Im Filtrat bestimmt man das Strontium als Carbonat in derselben Weise wie vorher das Barium und mißt die ß-Aktivität.

12. Bestimmung des Cäsiums.

Das unter 10. erhaltene Filtrat (L2) wird etwas eingedampft, mit der gleichen Menge konzentrierter Salzsäure versetzt und 1 g Wolframatokieselsäure, gelöst in wenig Wasser, zugefügt. Das Cäsium fällt beim Stehen über Nacht als feinpulveriges Cäsiumwolframatosilicat aus. Der Niederschlag enthält jedoch noch etwas mitgerissenes Kalium.
Man löst ihn deshalb nach Filtration über ein Blaubandfilter in wenig Natronlauge, bringt ihn mit Salzsäure auf etwa 5n HCl und wiederholt die Fällung. Nach erneutem Lösen in wenig Natronlauge scheidet man aus der alkalischen Flüssigkeit durch überschüssige Tetraphenylbornatriumlösung das Cäsium quantitativ aus und bestimmt auf einem Filterschälchen Ausbeute und ß-Aktivität.
Steht genügend Analysensubstanz zur Verfügung, so ist es einfacher, das Cäsium in einer gesonderten Probe zu bestimmen. Man schließt hierzu die Probe unter Zusatz von 10 mg Cäsium mit Natriumcarbonat auf, löst den Aufschluß in Wasser, filtriert ab und behandelt das Filtrat wie oben beschrieben mit Salzsäure und Wolframatokieselsäure.

Bemerkungen:

Bei der Durchführung der Analysen wurden die verwendeten Chemikalien, das Wasser und die verwendeten Geräte auf ihre radiochemische Reinheit geprüft. Für jedes verwendete

Filterschälchen ist vor seiner Verwendung der Nullwert bestimmt und berücksichtigt worden (K-Gehalt im Porzellan).

Bei Proben mit hohem Kaliumgehalt (Grasaschen) wurde das Kalium quantitativ bestimmt und seiner Aktivität bei Messung der Ausgangssubstanz Rechnung getragen.

Bei allen Analysen wurde die Zeit der letzten Reinigungsoperation für jedes Element notiert, um bei den Auszählungen die Nachbildung von Folgeprodukten und das Abklingen der Aktivität in der Zeit zwischen der Fällung und der Messung zu berücksichtigen.

Die zu den Messungen verwendete Zählrohrapparatur zeigt Abb. 13 Anhang I.
In einigen Fällen mußte der Analysengang abgeändert werden. So bei der Untersuchung von Knochenasche oder falls in den Proben Sulfat enthalten war. Denn Phosphat und Sulfat verhindern die Isolierung der Erdalkalien.

In diesen Fällen wurde der Aufschluß nach 1. in Wasser gelöst, abfiltriert und der die Metalle enthaltende Niederschlag dem Analysengang unterworfen. Phosphat und Sulfat verbleiben hierbei im Filtrat, das zur Bestimmung des Cäsiums verwendet werden kann, bei der die beiden Anionen nicht stören.

3.2.5. Diskussion der Ergebnisse.

Die Ergebnisse der durchgeführten Isotopenbestimmungen sind in Tabelle 8 (Anhang II) zusammengestellt.

3.2.5.1. Analysensummen.

Die erzielten Analysensummen streuen unter Berücksichtigung der zwangsläufigen Fehlerquellen mit befriedigender Genauigkeit um 100%.

Als Fehlerquellen gehen in die Zahlenwerte ein:

a) Bei der Ursubstanz der Einfluß des in unterschiedlicher Menge enthaltenen Gesteinsstaubes oder anderer Begleitsubstanzen (Knochenasche), z.B. durch Eigenabsorption. Der Anteil an nicht bestimmten Radioelementen, der besonders bei Proben jüngeren Alters eine Rolle spielen kann (z.B. ^{106}Ru und ^{106}Rh)(s. HUNTER und BALLOU 1951).

b) Die unvermeidlichen Fehler der chemischen Analyse.

c) Der statistische Fehler bei der Auszählung der Aktivitäten.

3.2.5.2. Chemische Ausbeute.

Die chemische Ausbeute bei der Isolierung der einzelnen Isotope, das heißt die quantitative Rückgewinnung der als Träger zugesetzten inaktiven Schwesterelemente, hängt von der exakten Durchführung der einzelnen chemischen Trennungen und Fällungen ab.

Dabei ist zu prüfen, ob eines der als Träger verwendeten inaktiven Elemente bereits in wägbaren Mengen in der Analysensubstanz enthalten ist. Trifft dies zu, so muß sein Anteil gesondert bestimmt werden und ist für die Ermittlung der chemischen Ausbeute zur Menge des zugesetzten Trägers hinzuzurechnen.

Im vorliegenden Fall konnte eine Berücksichtigung dieses Gesichtspunktes jedoch unterbleiben, da die Konzentration der in Frage kommenden Elemente (Ce, Sr, Ba, Cs) in kristallinen Gesteinen selbst gegenüber den zugesetzten kleinen Trägermengen praktisch nicht ins Gewicht fällt. Nach RANKAMA und SAHAMA (1950) enthalten kristalline Gesteine:

Ce:	0 - 65 g/to	=	0	-	0,0065 %
Sr:	150 - 460 g/to	=	0,015	-	0,046 %
Ba:	250 - 670 g/to	=	0,025	-	0,067 %
Cs:	7 - 67 g/to	=	0,0007	-	0,0067 %

Die trotzdem zur Sicherheit an einigen Proben durchgeführten qualitativen Barium- und Strontiumbestimmungen verliefen negativ.

Im Rahmen dieser Arbeit hat sich gezeigt, daß eine hohe chemische Ausbeute nicht entscheidend für gute Ergebnisse ist. Dies sei im Folgenden näher begründet:

Wie bereits erwähnt, wurde bei den Untersuchungen durchweg mit kleinen Trägermengen gearbeitet. Da nun jeder analytische Niederschlag in den Fällungslösungen und Waschwässern eine gewisse Löslichkeit besitzt, muß zur Erzielung hoher Ausbeuten deren Menge möglichst gering gehalten werden. Hierdurch steigt aber die Gefahr einer Verunreinigung der einzelnen Niederschläge durch mitgefällte Fremdelemente und Fremdaktivitäten.

Vorversuche, bei denen eine möglichst hohe Ausbeute erstrebt wurde, ergaben auch tatsächlich durch gegenseitige Verunreinigung der Aktivitäten zum Teil schlechte Ergebnisse.
Es wurde deshalb im allgemeinen bewußt auf eine hohe Ausbeute verzichtet und der Hauptwert auf möglichst reine Niederschläge gelegt. Die durch Fällung aus verdünnten Lösungen und durch Umfällungen der Niederschläge

verursachten Verluste beeinträchtigen die Ergebnisse nicht, da ja die zu bestimmenden Aktivitäten mit den Trägerelementen isotop sind und deshalb eine Entmischung nicht eintreten kann. Aus der ermittelten chemischen Ausbeute kann also ohne Fehler die Gesamtaktivität der betreffenden Fraktion berechnet werden.

Die Berechtigung dieser Ansicht sei an einigen Beispielen gezeigt:

Tabelle 9

Chemische Ausbeute und Analysensumme

Trägermengen: 30 mg Ce-Oxalat, 20 mg Sr , 20 mg Ba , 10 mg Cs

Probe	Einwaage mg	Chemische Ausbeute %				Radiometrische Analysensumme %
		Ce	Sr	Ba	Cs	
Gletscheroberfläche 1958	508	83	62	81	67	101
Gletscheroberfläche 1959 schmutzig	505	65	87,5	70,5	74,4	103
Gletscheroberfläche 1960 sauber	500	52	22	85	79	99
Grasproben 1958 Wank	2000	77	85	41	100	108
Grasproben 1959 Wank	2000	65	86	41	100	97
Grasproben 1960 Wank	2000	72	100	89	100	90
Niederschläge 1959 Wank	70	77	98	98	77,4	97
Niederschläge 1959 Farchant	290	76,5	100	100	81	109
Hirschknochen 1959	3000	49	110 1)	98	96	74
Hirschkeimdrüsen 1959	380	78	92	92	91,6	113

1) Durch den hohen Ca-Gehalt der Knochenasche bedingte Mitfällung von Ca

3.2.5.3. Aktivität auf Barium-Träger.

Die auf Barium als Träger abgeschiedene Aktivität konnte bisher nicht vollständig identifiziert werden.

Sie enthält das in den Proben vorhandene Radium, doch ist die γ-Strahlung der Fraktionen zu schwach, um die gesamte Aktivität damit zu erklären. Künstliche Ba-Isotope, z.B. ^{137}Ba und ^{140}Ba kommen wegen zu kurzer Halbwertzeit nicht in Betracht. Umfällungen der Ba-Niederschläge unter Zusatz von inaktivem Strontium bei einigen Proben haben auch keinen Anhaltspunkt ergeben, daß es sich um verschlepptes Strontium 90 handeln könnte. Die Aufklärung dieser Frage muß daher einer gesonderten Arbeit vorbehalten werden, für die sich etwa folgender Weg abzeichnet:

1) Anreicherung der fraglichen Aktivität durch Verarbeitung einer möglichst großen Probemenge mit wenig Barium als Träger.

2) Rückgewinnung und Reinigung des zugesetzten Bariums durch entsprechende spezifische Fällungsreaktionen.

3) Genaue Untersuchung von Art und Intensität der von dem Präparat ausgesandten Strahlungen.

Außer dem oben erwähnten Ra (und evtl. ^{90}Sr) muß in dieser Fraktion etwa vorhandenes Mesothorium I = ^{228}Ra (6,7 a) enthalten sein, das nur ß-Strahlung aussendet.
Eine Differenzierung müßte durch entsprechende Filtermessungen erfolgen und ist nach Schaffung der meßtechnischen Voraussetzungen vorgesehen.

3.2.5.4. Relative Häufigkeit der einzelnen Isotope im Vergleich zur theoretischen Erwartung.

Die relative Häufigkeit der einzelnen Radioisotope im Gesamtgemisch der Strahler nach einer Kernexplosion wurde von HUNTER und BALLOU (1951) in Abhängigkeit von der Zeit theoretisch berechnet.

Die folgende Tabelle zeigt eine kurze Gegenüberstellung dieser Zahlen mit einigen gefundenen Werten:

Tabelle 10

Prozentuale Anteile der Einzelstrahler an der Gesamtaktivität

Probe	Element	$^{144}Ce + ^{144}Pr + ^{147}Pm$	$^{90}Sr + ^{90}Y$	$^{137}Cs + ^{137}Ba$
Anteil an der Gesamtaktivität in % J Jahre nach der Entstehung	J=1	59	4	3
	J=2	64	10	8
	J=3	60	17	14
Gletscher 1959 "Alter" ca. 1a		76	2,4	4
Gletscher 1959 schmutzig "Alter" ca. 1-2a		96	1,2	4
Gletscher 1959 sauber "Alter" ca. 1-2a		93	1,6	0,8
Niederschlag 1959 Wank "Alter" ca. 1-2a		90	6,6	2,5
Niederschlag 1959 Farchant "Alter" ca. 1-2a		87	11,4	2,2
Gletscher 1960 schmutzig "Alter" ca. 2-3a		62	2,9	34
Gletscher 1960 sauber "Alter" ca. 2-3a		57	19	18
Spitzbergen Eis "Alter" ca. 2-3a		92	2,9	4,5

Die Zahlen lassen natürlich keinen exakten Vergleich erwarten, da ja stets ein Gemisch von Strahlern mehrerer Kernexplosionen verschiedenen Datums vorliegt und die ursprüngliche Verteilung durch sekundäre Einflüsse bereits verändert sein wird. Immerhin fällt auf, daß die gefundenen ^{90}Sr-Werte bei den Gletscherproben meist weit unter den theoretischen Erwartungswerten liegen.
Das kann daher kommen, daß das Sr durch kohlensäurehaltiges Niederschlagswasser als $Sr(HCO_3)_2$ gelöst und weggeführt wird, während die schwerlöslichen Seltenen Erden zurückbleiben.

Für das gleichfalls leichtlösliche Cäsium wird entsprechendes nicht beobachtet, vielleicht weil es durch niedere Organismen zurückgehalten wird (chemische Ähnlichkeit mit Kalium), die z.B. in Form von Algen in den Schmelzrückständen des Eises beobachtet wurden.

Die allgemeine Verbreitung dieser Pflanzen auf alpinen und arktischen Gletscherflächen ist seit langem bekannt. Siehe z.B. v. KERNER (1887). Auch über die Bedeutung des anorganischen Flugstaubes für die Ernährung dieser Algen wird dort berichtet.

3.2.5.5. Allgemeine Betrachtungen.

Eine ausführliche Auswertung der Ergebnisse für Probleme der Meteorologie, des Strahlenschutzes usw. ist nicht Sache dieser Arbeit und wird deshalb in anderen Veröffentlichungen der Physikalisch-Bioklimatischen Forschungsstelle gebracht.
Siehe hierzu:
REITER (1960a, 1960b, 1960c, 1961a, 1961b, 1961c)
PÖTZL u. REITER (1960)
GAZERT, PÖTZL u. REITER (1962)
An dieser Stelle sei nur kurz auf einige Gesichtspunkte hingewiesen:
Die Untersuchungen zeigen, daß im Alpenraum die ^{90}Sr- und ^{137}Cs-Gehalte und wohl auch das ^{144}Ce deutlich höher

liegen als in nicht alpinen Gegenden.
SONDERAUSSCHUSS RADIOAKTIVITÄT (1959)
Insbesondere erweisen sich die Gletscheroberflächen als hochwirksame "Absorber" für Spaltprodukte, deren Konzentration z.T. außerordentlich hohe Werte erreicht. So können bereits durch Abräumen relativ kleiner Flächen Mengen von radioaktiven Isotopen gewonnen werden, die die nach der Bundes-Strahlenschutzverordnung erlaubten Freigrenzen erreichen oder sogar überschreiten. Pro m^2 lassen sich z.B. erhalten:

4-6 μ C ^{144}Ce (Freigrenze 1 μ C)

0,02 μ C ^{90}Sr + ^{90}Y (Freigrenze 0,1 μ C)

0,06 μ C ^{137}Cs + ^{137}Ba (Freigrenze 10 μ C)

Von besonderer Bedeutung sind diese hohen Konzentrationen für den Personenkreis, der längere Zeit in der Gletscherregion lebt und auf Schmelzwasser zum Trinken und Kochen angewiesen ist. Dies zeigt sich auch im ^{90}Sr-Gehalt der Organe in der Hochregion lebender Tiere, der wesentlich über den Werten liegt, die bei Tieren im Flachland gefunden wurden.
SONDERAUSSCHUSS RADIOAKTIVITÄT (1959)

Zur Entfernung der Isotope aus dem Wasser wurde von der Physikalisch-Bioklimatischen Forschungsstelle ein einfaches Filterverfahren entwickelt.

Es beruht auf Zusatz von gefälltem Aluminiumhydroxid (aus Alaunlösung mit Ammoniak und nachfolgendem Auswaschen) zum Wasser und anschließende Filtration über ein Aktivkohlefilter. Das Verfahren ist wirksamer als Filtration und Behandlung mit Kationenaustauschern und findet deshalb bereits praktische Anwendung. Näheres siehe REITER (1961b). Auch eignet es sich gut um bei der Bestimmung von Kernspaltprodukten in Wasserproben die Isotope ohne Eindampfen des Wassers anzureichern. Bei einigen der in dieser Arbeit

durchgeführten Untersuchungen von Gletschereisproben wurde hiervon Gebrauch gemacht.

Verglichen mit eingedampften Proben wurden mehr als 99,9% der Aktivität dabei erfasst.
Siehe hierzu: GAZERT, PÖTZL und REITER (1962).

4. Zusammenfassung und Ausblick.

1) Die Anwendung geschmolzener Salze als Reaktionsmedien für analytische Trennungen läßt gegenüber wäßrigen Systemen einige Vorteile erwarten, die in der vorliegenden Arbeit diskutiert und am Beispiel von Alkalinitratschmelzen näher untersucht werden.

2) Nach einer kurzen Literaturbesprechung über die Anwendung von Salzschmelzen in der Chemie wird die für die Untersuchungen entwickelte Arbeitstechnik erläutert. Sie umfaßt:

   Die Prüfung von Werkstoffen für Arbeiten mit Alkalinitratschmelzen. Platin, Porzellan, Quarzglas und Jenaer Duranglas erwiesen sich als geeignet.

   Die Anwendung von Metallblöcken zur Erzielung gleichmäßiger Temperaturen in den Schmelzgefäßen und eines einfachen Flüssigkeitswiderstandes zur kontinuierlichen Temperaturregelung für das Eindampfen von Lösungen und die Herstellung der Schmelzen.

   Die Beschreibung einer durch Photozellen gesteuerten automatischen Temperaturregeleinrichtung für elektrische Öfen.

   Die Entwicklung einer heizbaren und regelbaren Filtersäule für die Filtration geschmolzener Salze.

3) Die ausgearbeitete Arbeitstechnik wird für eine systematische Untersuchung der Elemente des Periodensystems auf ihr Verhalten in Alkalinitratschmelzen herangezogen. Die Ergebnisse werden diskutiert und in Tabellen dargestellt.

4) Am Beispiel einiger analytischer Trennungen wird die praktische Anwendung der gewonnenen Erkenntnisse gezeigt. So an der Bestimmung der Erdalkalien in der Silikatanalyse, an den Trennungen Fe-Ni, Sn-Pb und Pb-Bi, die näher beschrieben werden.

5) Für die Bestimmung von Kernspaltprodukten im "Fallout", in Gletscherrückständen, Pflanzenaschen und Tierorganen wird ein neues Analysenverfahren angegeben, das sich der Trennungen in Salzschmelzen bedient.
Durch einige technische Kunstgriffe und Verbesserungen üblicher Analysenverfahren wird eine Gesamtanalyse der wichtigsten langlebigen Radioisotope in ein und derselben Probe erreicht.

Vorrichtungen zum selbsttätigen Eindampfen saurer Lösungen, zur umgekehrten Filtration und kleine Filternutschen zum Abfiltrieren und Auszählen aktiver Niederschläge werden beschrieben.

Die an Hand einer ausführlich wiedergegebenen Arbeitsvorschrift gewonnenen Ergebnisse an einer größeren Anzahl von Einzelproben zeigen die Brauchbarkeit der Methode.

Es werden Analysensummen erhalten, die mit befriedigender Genauigkeit um 100% streuen.

Die Bedeutung der Ergebnisse wird kurz diskutiert und durch Literaturhinweise ergänzt, die ausführlicher hierüber berichten.

6) Ausblick.

Die Anwendung von Salzschmelzen für Probleme der analytischen Chemie konnte in dieser Arbeit naturgemäß nicht erschöpfend behandelt werden. Die an Alkalinitratschmelzen gewonnenen Ergebnisse lassen jedoch weitere Untersuchungen in mehrfacher Hinsicht aussichtsreich erscheinen.

Es sei vor allem auf die Heranziehung anderer Salzsysteme hingewiesen (s. unter 1.2.), die zweifellos eine Vielfalt neuer Möglichkeiten bietet.
Ein weiteres interessantes Arbeitsfeld kann in der Salzschmelzen-Chromatographie gesehen werden, die praktisch völliges Neuland darstellt. Die unter 2.1.4. beschriebene heizbare Filtersäule dürfte ein auch hierfür geeignetes Arbeitsgerät darstellen.

Die Bearbeitung von Fällungsreaktionen in geschmolzenen Salzen, sowie die Untersuchung von Oxydations- und Reduktionsprozessen und photometrisch verwertbaren Reaktionen stellen weitere Möglichkeiten dar.
Wie weit diese angedeuteten Wege zu einem Erfolg führen werden, muß die zukünftige Bearbeitung dieser Gebiete zeigen. Nach den Ergebnissen der vorliegenden Untersuchung lassen sich die Aussichten jedenfalls als gut beurteilen.

5. Literaturverzeichnis.

BAUR, E. und R. BRUNNER: Ztschr. Elektrochem. 43, 733 (1937)

BENZ, R.: Doctoral Dissertation Univ. N. Mex., Albuquerque N. Mex. (1958)

CATHERS, G.I. and M.R. BENNETT: Report ORNL - 1885 (27. Sept. 1955)

COLLER, F.L., Jr., R.E. BLANCO, H.E. GOELLER and C.D. WATSON: Report ORNL - 2265 (Del.) (27. März 1957)

CROUCH, E.A.C. und G.B. COOK: J. Inorg. Nucl. Chem. 2, 223 (1956)

DEBRAY, J.H.: C. R. Acad. Sci., 96, 828 (1853)

DENNIS, L.M. and W.H. MAGEE: Z. Anorg. Chem. 7, 250 (1894)

DEVILLE, St. Cl. Journ. f. prakt. Chem. 60, 11 (1853)

DROSSBACH, P.: Elektrochemie geschmolzener Salze. Berlin (1938)

DUKE, F.R. and M.L. IVERSON: J. Am. Chem. Soc. 80, 5061 (1958)

DUKE, F.R. and M.L. IVERSON: Anal. Chem. 31, 1233 (1959)

DUKE, F.R. and G. VICTOR: J. Am. Chem. Soc. 83, 3337 (1961)

EITEL, W.: Physikalische Chemie der Silikate. Leipzig (1941)

ELKINS, H.B. and G.S. FORBES: J. Am. Chem. Soc. 55, 3250 (1933)

FLOOD, H. and T. FOERLAND: Acta Chem. Scand. 1, 592 (1947)

FRESENIUS, R.: Anleitung zur quantitativen chemischen Analyse. Braunschweig (1898) Bd. I, 568 und 593

GAZERT, V., K. PÖTZL und R. REITER: Atomkernenergie 3, 106 (1962)

GEIGER, E.L.: Anal. Chem. 31, 806 (1959)

GLENDENIN, L.E.: in "Radiochemical Studies: The Fission Products," C.D. Coryell, N. Sugarman, eds., Vol. 3, p-1460, New York (1951)

GRESKY, A.T., E.D. ARNOLD and R.J. KLOTZBACH: Report ORNL - 2077 (7. Dez. 1956)

GRIMALDI, F.S., I. MAY, M.H. FLETCHER and J. TITCOMB: Collected Papers on Methods of Analysis for Uranium and Thorium. Geological Survey Bulletin 1006, Washington (1954)

GRUEN, D.M., P. GRAF and S. FRIED: Spectrophotometric and chromatographic studies of actinide ions in fused salts. Proc. 7th. ICPAC, Paris (1957)

GRUEN, D.M. and R.L. McBETH: J. Inorg. Nucl. Chem. 9, 290 (1959)

GRUEN, D.M., S. FRIED, P. GRAF and R.L. McBETH: The Chemistry of Fused Salts, Paper 940, Proc., 2nd U.N. Conf. on Peaceful Uses of Atomic Energy, Basic Chemistry in Atomic Energy (1959)

GRUEN, D.M., R.L. McBETH, J. KOOI and W.T. CARNALL: Annals of the New York Academy of Sciences, Vol. 79, Art. 11, 941-949 (1960)

HERBST, W., H. LANGENDORFF, K. PHILIPP und K. SOMMERMEYER: Atomkernenergie 2, 357 (1957)

HILL, D.L. and R.A. OSTERYOUNG: Report No. 6, Prime Contract No. AT 30-2-GEB-16 Subcontract No. S-348 (1959)

HUNTER, H.F. und N.E. BALLOU: Nucleonics 9, Nr. 5 C 2 - C 7 (1951)

ISHIBASHI, M., S. OKADA und S. SHIMIZU: Bull. Inst. Chem. Res. Kyoto 44 (1954)

JACOBS, J.M.: Report TID - 3312 (Nov. 1958)

JACOBS, J.M.: Report TID - 3529 (1. Mai 1959)

JAKOB, J.: Chemische Analyse der Gesteine und silikatischen Mineralien. Basel (1952)

KERNER VON MARILAUN, A.: Pflanzenleben. Leipzig (1887)

KOOI, J.: Anal. Chem. 30, 532 (1958)

LENGYEL, v.B. und A. SAMT: Zeitschr. f. phys. Chem. 181, 55 (1937)

LEUZE, R.E., G.I. CATHERS and C.E. SCHILLING: Report ORNL - 1877 (28. Sept. 1955)

LIN, C.H.: Anal. Chem. 33, 1477 (1961)

LORENZ, R.: Elektrochemie geschmolzener Salze. Halle (1906)

LORENZ, R. und F. KAUFLER: Elektrochemie geschmolzener Salze. Halle (1909)

LUX, H.: Ztschr. Elektrochem. Bd. 45, Nr. 4, 303 (1939)

MARSH, J.K.: J. Chem. Soc. London, 17 (1946)

NORMAN VAN, J.D. and R.A. OSTERYOUNG: Anal. Chem. 32, 399 (1960)

PÖTZL, K. und R. REITER: Atomkernenergie 5, 285 (1960)

RANKAMA, K. and Th. G. SAHAMA: Geochemistry, Chicago (1950)

REITER, R.: Natürliche und künstliche Radioaktivität im Gebirge. Stuttgart: F.-K. Schattauer (1960a)

REITER, R.: Naturwiss. 47, 300 (1960b)

REITER, R.: Zbl. Aerosol-Forsch. 9, 4/4, 195 (1960c)

REITER, R.: Atomkernenergie 5, 68 (1961a)

REITER, R.: Arch. Met. Geoph. Biokl. A. Bd. 12, H. 2, 222 (1961b)

REITER, R.: Zbl. biol. Aerosol-Forsch. 6, 448 (1961c)

RICCI, J.E.: Report ORNL - 2396 (19. Nov. 1958)

SAVAGE, H.W., G.D. WHITMAN, W.G. COBB and W.B. McDONALD: Report ORNL - 2348 (15. Febr. 1958)

SHUGARA, T.T., H.J. JAMES and E.J. TROIANELLO: Anal. Chem. 31, No. 1, 44 (1959)

SMIRNOW, M.V. and L.E. IVANOVSKII: Zhur. Fiz. Khim. 31, 801 (1957)

SONDERAUSSCHUSS RADIOAKTIVITÄT: Zweiter Bericht, Thieme-Verlag, Stuttgart (1959)

TAMMANN, G.: Ztschr. f. anorg. u. allg. Chem. 133, 267 (1924)

THOMA, R.E.: Report ORNL - 2548 (6. Nov. 1959)

ULLMANN, F.: Enzyklopädie der technischen Chemie. Berlin (1928)

VICKERY, R.C.: J. Chem. Soc. London, 2508 (1949)

VICKERY, R.C.: Chemistry of the Lanthanons Butterworth, London (1953) S.141 ff.

WYMER, R.C. Report ORNL - CF - 56-5-19 (1. Mai 1956)

Anhang I: Photographische Abbildungen.

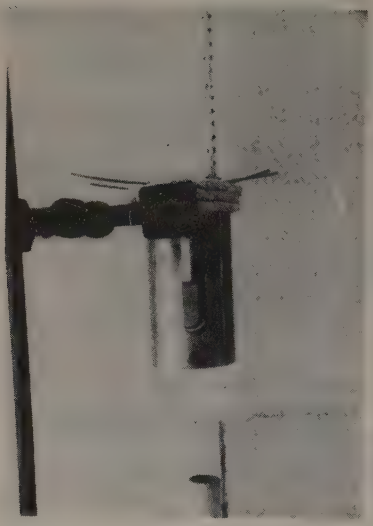


Abb. 2
Schmelzgefäß mit Al-Block

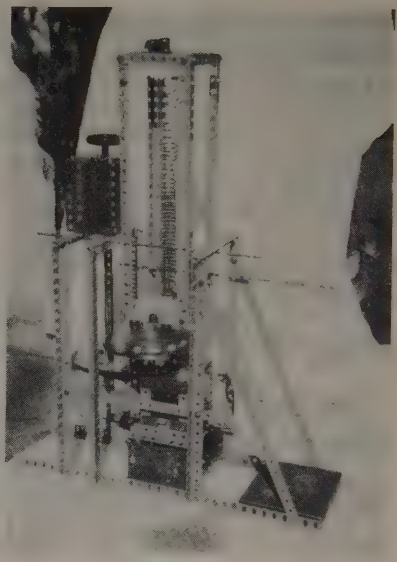


Abb. 5
Ofen mit Filtersäule

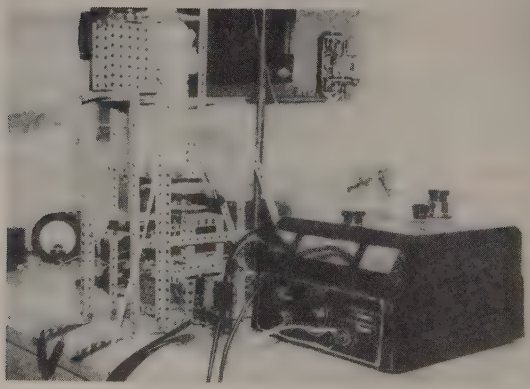
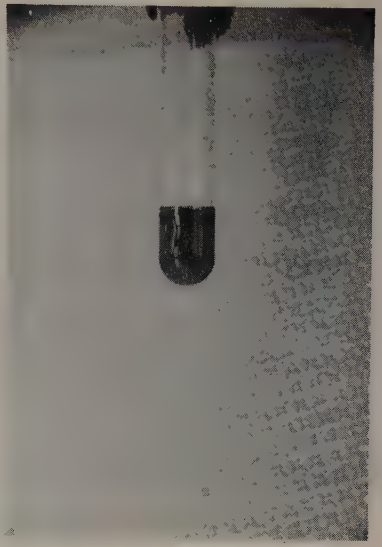


Abb. 4
Photoelektrische Temperaturregelung

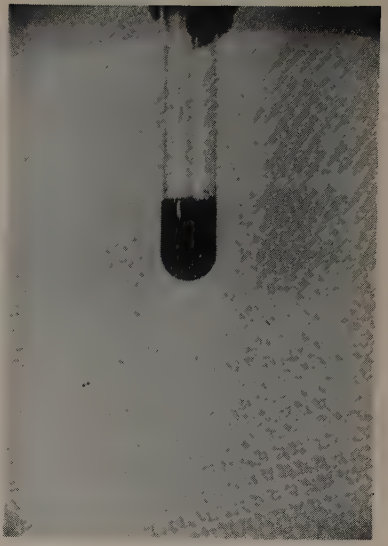
Abb. 7

Nickel(II)-Ion in Alkalinitratschmelze

180°C
gelb



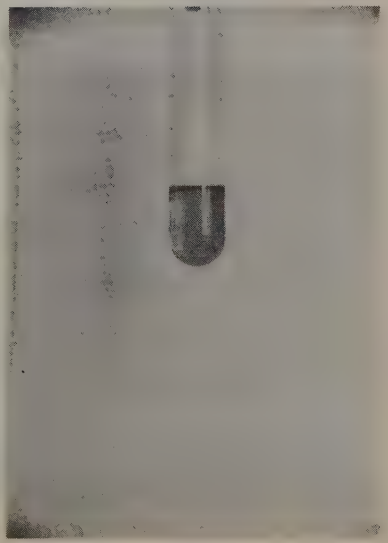
250°C
gelbbraun



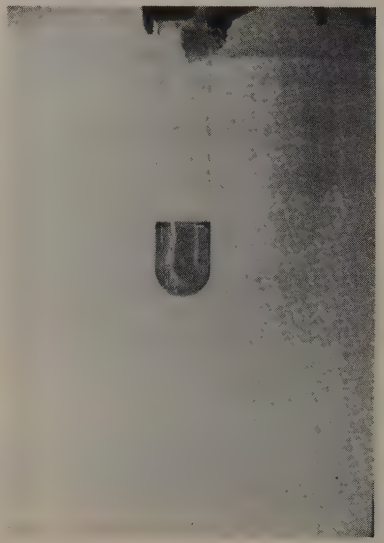
400°C
schwarz

Abb. 8

Kupfer(II)-Ion in Alkalinitratschmelze



180°C
blaugrün

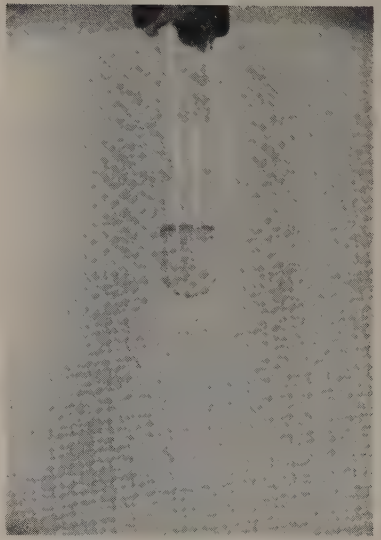


280°C
braungrün

360°C
schwarzbraun

Abb. 9

Uranyl-Ion in Alkalinitratschmelze



250°C
gelb

350°C
gelbbraun

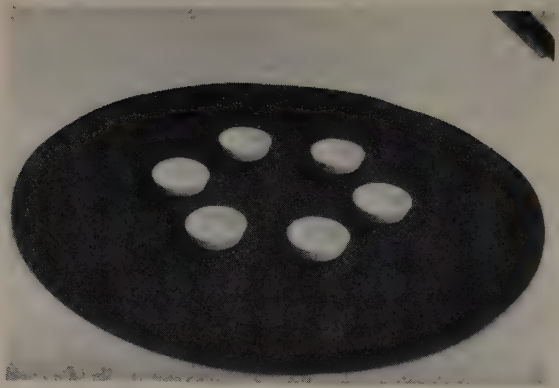


Abb. 12
Filterschälchen

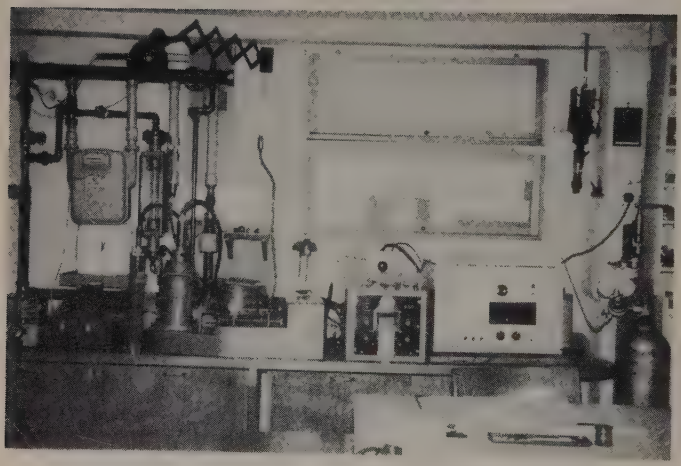


Abb. 13
Zählrohrapparatur

Anhang II

Tabelle 8.

Ergebnisse chemisch-radiometrischer Gesamtanalysen

an fallout-Proben verschiedener Herkunft

Zeichenerklärung:

I: Gesamt-Beta-Radioaktivität der Ausgangssubstanz

II: Gehalt an seltenen Erden (+ Th) und zwar: ^{144}Ce + ^{144}Pr, ^{147}Pm, ^{151}Sm

III: Gehalt an ^{90}Sr (ohne ^{90}Y)

IV: Aktivität auf Bariumträger (? + Ra)

V: Gehalt an ^{137}Cs + ^{137}Ba

Anal.Summe: Summe der abgetrennten Teilaktivitäten wobei I = 100% gesetzt ist. Man bedenke, dass der Wert für ^{90}Sr hierbei doppelt zu nehmen ist, da bei III die ^{90}Y-Aktivität nicht enthalten ist.

a) 10^{-4} µC/g, Beta-Radioaktivität von Asche (Glührückstand) bzw. abgetrenntem Niederschlag nach Beendigung der chemischen Trennung.

b) 10^{-4} µC/g, Beta-Radioaktivität von Asche bezw. abgetrenntem ^{144}Ce + ^{144}Pr zur Zeit der Probenahme, und zwar bei der Asche auf Grund der Messungen nach Probenahme und bei ^{144}Ce + ^{144}Pr auf Grund der bekannten Halbwertzeiten des ^{144}Ce. Bei längerem Probenahme-Intervall wurde auf die zeitliche Mitte desselben bezogen.

c) 10^{-7} µC/cm^3, Für Schmelzwässer und Niederschlag aus a bzw. b berechnet, wobei der mittlere Gehalt des Schmelzwassers bzw. der Niederschläge an festen Rückständen berücksichtigt wurde.

d) 10^{-7} µC/cm^3, Maximal zulässige Konzentration bei Dauergebrauch als Trinkwasser nach Rajewsky und Mitarbeiter (1956). Bei der Ursubstanz wurde die MZK für ein unbekanntes Gemisch von Beta-Strahlen zugrunde gelegt.

Art der Proben:		N i e d e r s c h l ä g e (alle, jeweils 1 Liter)					
Jahr der Probenahme:		1959	1959	196o	196o	1961	1961
Probenahmeort:		Wank	Farchant	Wank	Farchant	Wank	Farchant
m NN:		178o	675	178o	675	178o	675
Anzahl der Einzelproben:		7o	75	91	94	71	74
I	a)	-	-	-	-	-	-
	b)	-	-	-	-	-	-
	c)	o,96	1,o5	o,231	o,245	o,o6o	o,o61
	d)	1	1	1	1	1	1
II	a)	-	-	-	-	-	-
	b)	-	-	-	-	-	-
	c)	o,87	o,92	o,176	o,165	o,o51	o,o52
	d)	1ooo	1ooo	1ooo	1ooo	1ooo	1ooo
III	a)	-	-	-	-	-	-
	c)	o,o31	o,o6o	o,o12	o,o16	o,ooo6	o,ooo4
	d)	4	4	4	4	4	4
IV	a)	-	-	-	-	-	-
	c)	o,o22	o,o22	o,oo9	o,oo7	o,o16	o,ooo4
	d)	?	?	?	?	?	?
V	a)	-	-	-	-	-	-
	c)	o,o23	o,o22	o,o21	o,oo2	o,ooo5	o,ooo8
	d)	2oooo	2oooo	2oooo	2oooo	2oooo	2oooo
An.Summe:		97 %	1o9 %	97 %	99 %	94 %	91 %

Art und Herkunft der Probe:		Gletscherproben Zugspitzplatt 2650 m NN jeweils Juli - Oktober genommen									Gletscherproben aus Spitzbergen
Jahr der Probenahme:		1958	1959	1959	1959	1960	1960	1960	1961	1961	1960
Anzahl der Einzelproben:		100	16	1	16	11	1	11	16	16	7
Beschaffenheit der Gletscheroberfläche:		wechselnd	schmutzig	schmutzig	sauber	schmutzig	schmutzig	sauber	schmutzig	sauber	sauber
I	a)	31	220	1140	90	20,7	57,5	6,5	13,1	10,6	19,2
	b)	124	330	1700	134	34,0	92,5	10,2	19,6	15,9	30,9
	c)	124	820	1700	27	75,0	166,0	0,82	5,6	0,36	15,5
	d)	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
II	a)	23,5	212	890	86	14,0	49,9	3,65	10,80	9,55	16,8
	b)	94	316	1380	128	23,9	84,5	6,40	16,20	14,30	28,5
	c)	94	790	1380	25	52,6	152,0	0,52	4,64	0,33	14,3
	d)	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000
III	a)	1,45	1,88	4,70	1,16	0,32	0,80	0,59	0,22	0,14	0,28
	c)	1,45	4,78	4,70	0,23	0,73	1,44	0,047	0,03	0,0032	0,14
	d)	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4
IV	a)	0,95	1,15	0,74	0,63	0,47	1,98	0,44	0,07	0,15	0,16
	c)	0,95	2,90	0,74	0,12	1,04	3,45	0,035	0,02	0,0034	0,08
	d)	?	?	?	?	?	?	?	?	?	?
V	a)	4,63	12,8	14,6	1,22	7,70	5,35	1,18	2,86	1,54	0,82
	c)	4,63	32,0	14,6	0,23	17,00	9,60	0,09	0,82	0,035	0,41
	d)	20000	20000	20000	20000	20000	20000	20000	20000	20000	20000
Anal.Summe:		101 %	103 %	80 %	100 %	108 %	100 %	99 %	108 %	99 %	96 %

Art der Proben: G r a s p r o b e n (jeweils in der Vegetationsperiode genommen)

Jahr der Probenahme:		1 9 5 8			1 9 5 9			1 9 6 o		
Probenahmeort:		Gatterl	Wank	Farchant	Gatterl	Wank	Farchant	Gatterl	Wank	Farchant
m NN:		22oo	178o	675	22oo	178o	675	22oo,	178o	675
Anzahl der Einzelproben:		1o	26	39	11	43	58	9	39	8o
I	a)	4,4o	3,8o	2,4o	12,7o	5,3o	3,3o	2,7o	2,45	2,15
	b)	22,3o	22,9o	11,5o	19,1o	8,1o	5,1o	3,85	3,6o	3,22
	c)	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	d)	-	-	-	-	-	-	-	-	-
II	a)	2,4o	2,9o	1,o5	1o,1o	4,oo	1,2o	1,62	1,6o	1,54
	b)	11,5o	12,oo	4,5o	16,4o	6,1o	2,oo	2,75	2,78	2,62
	c)	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	d)	-	-	-	-	-	-	-	-	-
III	a)	o,31	o,25	o,16	o,21	o,2o	o,15	o,32	o,14	o,18
	c)	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	d)	-	-	-	-	-	-	-	-	-
IV	a)	o,19	o,3o	1,o5	o,25	o,55	o,21	o,19	o,14	o,2o
	c)	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	d)	-	-	-	-	-	-	-	-	-
V	a)	o,53	o,41	o,1o	o,3o	o,26	1,85	o,51	o,15	o,12
	c)	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	d)	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Anal.Summe:		9o %	1o8 %	1oo %	87 %	97 %	1o7 %	1o8 %	9o %	1o2 %

Art der Proben:		G r a s p r o b e n			Grasproben	Flechten
Jahr der Probenahme:		1 9 6 1			196o	196o
Probenahmeort:		Gatterl	Wank	Farchant	Spitzbergen	Spitzbergen
m NN:		22oo	178o	675	0 - 2oo	0 - 2oo
Anzahl der Einzelproben:		6	52	96	4	9
I	a)	1,81	1,42	1,82	4,4o	7,8o
	b)	2,71	2,12	2,72	6,7o	1o,95
	c)	-	-	-	-	-
	d)	-	-	-	-	-
II	a)	o,38	o,74	1,18	3,25	4,55
	b)	o,58	1,1o	1,77	5,5o	7,75
	c)	-	-	-	-	-
	d)	-	-	-	-	-
III	a)	o,24	o,12	o,1oo	o,15	1,16
	c)	-	-	-	-	-
	d)	-	-	-	-	-
IV	a)	o,o12	o,o64	o,o31	o,14	o,19
	c)	-	-	-	-	-
	d)	-	-	-	-	-
V	a)	o,62	o,12	o,o36	o,46	o,97
	c)	-	-	-	-	-
	d)	-	-	-	-	-
Anal.Summe:		92 %	82 %	74 %	94 %	1o2 %

Art der Proben:		Gamsknochen	Gamskeimdrüsen	Hirschknochen	Hirschkeimdrüsen
Jahr der Probenahme:		1959	1959	1959	1959
Probenahmeort:		Jagdgebiete von Garmisch-Partenkirchen in 12 - 1800 m NN, Schußzeit: Herbst			
Anzahl der Einzelproben:		5 Tiere	5 Tiere	4 Tiere	4 Tiere
I	a)	0,59	1,25	0,50	1,70
	b)	1,00	2,00	0,90	2,70
	c)	-	-	-	-
	d)	-	-	-	-
II	a)	0,20	0,20	0,11	0,49
	b)	0,42	0,42	0,33	0,86
	c)	-	-	-	-
	d)	-	-	-	-
III	a)	0,09	0,16	0,10	0,35
	c)	-	-	-	-
	d)	-	-	-	-
IV	a)	0,05	0,30	0,00	0,45
	c)	-	-	-	-
	d)	-	-	-	-
V	a)	0,30	0,50	0,07	0,33
	c)	-	-	-	-
	d)	-	-	-	-
Anal.Summe:		109 %	104 %	74 %	113 %

Lebenslauf.

Ich, Karl Pötzl, wurde am 21. November 1919 in Wien als Sohn des Ingenieurs Adolf Pötzl und seiner Ehefrau Marianne geboren.

Meine Kindheit und Schulzeit verbrachte ich in München, wo ich im Jahre 1938 am Neuen Realgymnasium auch meine Reifeprüfung ablegte.

Anschließend begann ich das Studium der Chemie an der Universität München, das ich nach einigen Unterbrechungen während der Kriegs- und Nachkriegsjahre mit dem Diplom-Chemiker-Examen im Jahre 1952 abschloß. Meine Diplomarbeit führte ich in Physikalischer Chemie bei Herrn Professor Dr. G. M. Schwab durch mit dem Thema: Physikalisch-Chemische Untersuchungen über das Verfahren der "Verdeckten Lichtbogenschweißung".

Seit 1940 bin ich bei der Gesellschaft für Lindes Eismaschinen tätig und bearbeite dort als Chemiker metallurgische, physikalisch-chemische und chemisch-analytische Probleme, besonders auf dem Gebiet der Silicatchemie.

Besondere Kenntnisse auf dem Gebiet der Radioaktivität konnte ich mir durch eine seit 1954 bestehende Zusammenarbeit mit der Physikalisch-Bioklimatischen Forschungsstelle bei der Bearbeitung von Problemen der künstlichen und natürlichen Luftradioaktivität erwerben.